



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS BAIXADA SANTISTA



BIODIVERSIDADE E ECOLOGIA MARINHA E COSTEIRA

Beatriz Zachello Nunes

ÁREAS MARINHAS PROTEGIDAS DA AMÉRICA LATINA
SOB AMEAÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS

Santos

2019

Beatriz Zachello Nunes

ÁREAS MARINHAS PROTEGIDAS DA AMÉRICA LATINA
SOB AMEAÇA DE HIDROCARBONETOS POLICÍCLICOS
AROMÁTICOS

Dissertação de mestrado submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Biodiversidade e Ecologia Marinha e
Costeira da Universidade Federal de São
Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do Grau de Mestre em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Ítalo Braga de Castro

Santos
2019

Ficha Catalográfica

Z17 Zachello Nunes, Beatriz.
 Áreas Marinhas Protegidas da América Latina Sob
Ameaça de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos. /
Beatriz Zachello Nunes; Orientador Ítalo Braga de Castro. --
Santos, 2019.
104 p. ; 30cm

 Dissertação (Mestrado - Pós Graduação em
Biodiversidade e Ecologia Marinha e Costeira) –
Instituto do Mar, Universidade Federal de São Paulo, 2019.

 1. contaminação. 2. unidade de conservação. 3. áreas
costeiras. 4. hidrocarboneto policíclico aromático. 5.
poluição. I. Braga de Castro, Ítalo, Orient.

CDD 551.46

Bibliotecária Daianny Seoni de Oliveira - CRB 8/7469

RESUMO

A criação e ampliação do sistema global de Unidades de Conservação (UCs) são ferramentas implementadas mundialmente visando reduzir a perda de biodiversidade. De fato, essa estratégia corresponde a Meta 11 de Aichi, estabelecida durante a 10ª Convenção sobre Diversidade Biológica (COP-10), que determina que, até 2020 pelo menos 10% das áreas marinhas e costeiras tenham sido conservadas por meio da criação de UCs. Embora a contaminação e a poluição figurem entre as principais ameaças contemporâneas à biodiversidade, poucos estudos tem se dedicado a avaliar seus impactos dentro de áreas marinhas protegidas (AMPs). A presente proposta avaliou, com base em um estudo metanalítico a partir de dados disponíveis na literatura, se as áreas marinhas protegidas do litoral sul-americano encontram-se ameaçadas pela contaminação por HPAs. De acordo com os resultados, 1216 registros foram reportados nas zonas costeiras de 9 países. Destes, 341 abrangeram 36 Áreas Marinhas Protegidas (AMP) localizadas nos territórios da Argentina, Brasil, Colômbia, México, Nicarágua e Uruguai. Entre as unidades de conservação afetadas foram reportadas AMPs classificadas em diferentes categorias segundo a IUCN, além de zonas objeto de diplomações especiais como Reservas de Biosfera da UNESCO e sítios de Ramsar. A quantificação dos impactos utilizando diferentes ferramentas mostrou um pequeno número de AMPs com impacto moderado (SQGq = 13 AMPs, ERL/ERM = 0 AMPs, OSPAR = 5 AMPs). Por outro lado, a grande maioria das áreas afetadas apresentou impactos baixo (SQGq = 25 AMPs, ERL/ERM = 29 AMPs, OSPAR = 5 AMPs) ou inexistente (SQGq = 17 AMPs, ERL/ERM = 6 AMPs, OSPAR = 28 AMPs). Fontes mistas (petrogênicas e pirolíticas) foram as principais origens de contaminação nas AMPs analisadas, sendo atribuídas principalmente a proximidade de empreendimentos portuários, industriais ou grandes adensamentos urbanos. Considerando a existência de mais de 255 mil áreas protegidas no mundo, a realização de monitoramentos visando avaliar a grande diversidade de contaminantes que potencialmente podem afetar seus objetivos de conservação não é tarefa fácil. Nesse aspecto, a abordagem adotada no presente estudo demonstrou ser uma ferramenta valiosa e útil para analisar de forma abrangente impactos químicos em AMPs do mundo, visto que as áreas sujeitas a maior vulnerabilidade foram identificadas. Sendo assim, é fortemente sugerido o uso dessa ferramenta para avaliar impactos de outros contaminantes capazes de ameaçar AMPs. Tal sugestão é ainda mais pertinente, assumindo que misturas de diferentes contaminantes podem estar presentes nessas zonas mesmo não sendo previstas em nenhuma legislação, e podendo ser um problema oculto e ainda não mensurado.

Palavras chave: contaminação, unidade de conservação, áreas costeiras, hidrocarboneto policíclico aromático, poluição

ABSTRACT

The creation and expansion of the global system of Protected Areas (PAs) are tools implemented worldwide in order to reduce biodiversity loss. This strategy corresponds to the 11th Aichi Goal, set during the 10th Convention on Biological Diversity (COP-10). The convention stipulates that by 2020 at least 10% of marine and coastal areas should be conserved through the creation of PAs. Although contamination and pollution are among the main contemporary threats to biodiversity, few studies have been performed assessing their impacts within marine protected areas (MPAs). The present study was based on a metanalytic study from data available in the literature in order to investigate if marine protected areas from the Latin American coast are threatened by HPA contamination. According to results, 1216 records were reported in the coastal zones of 9 countries. Among them, 341 were distributed in 36 Marine Protected Areas (MPA). The MPAs were classified in different categories according to the IUCN, as well as areas of special qualifications such as UNESCO Biosphere Reserves and Ramsar sites. The quantification of impacts using different tools showed a small number of moderately impacted MPAs (SQGq = 13 MPAs, ERL/ERM = 0 MPAs, OSPAR = 5 MPAs). On the other hand, the majority of the affected areas had low (SQGq = 25 MPAs, ERL/ERM = 29 MPAs, OSPAR = 5 MPAs) or absent (SQGq = 17 MPAs, ERL/ERM = 6 MPAs, OSPAR = 28 MPAs). Mixed sources (petrogenic and pyrolytic) were the main sources of contamination in the analyzed MPAs, being attributed mainly to the proximity of port and industrial enterprises or large urban densities. Given the existence of more than 255,000 protected areas around the world, monitoring studies assessing the wide range of contaminants that could potentially affect their conservation objectives is not feasible. In this regard, the approach used in the present study has proved to be a valuable and useful tool for comprehensively analyzing chemical impacts on MPAs worldwide. In addition, the most vulnerable have been identified. Therefore, it is strongly suggested to use this tool to assess impacts of other contaminants that may threaten MPAs. Such a suggestion is even more pertinent, assuming that mixtures of different contaminants may be present within these areas even causing environmental damages not yet measured.

Keywords: contamination, protected area, coastal areas, polycyclic aromatic hydrocarbon, pollution

Lista de Imagens

Figura 1: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) de interesse ambiental segundo a <i>Environmental Protection Agency</i> e Perileno.....	7
Figura 2: Quantidade de artigos por data de coleta entre os anos 2004 e 2017, e a curva de crescimento no mesmo período (%).....	25
Figura 3: A) Distribuição espacial dos 1216 registros de ocorrência de HPAs entre os anos de 2004 e 2017, em amostras de sedimento e biota nas zonas costeiras da costa oeste do Atlântico Sul; B) Distribuição e representatividade de dados disponíveis sobre a ocorrência de HPAs em sedimento e biota por país.	26
Figura 4: Visão geral da contaminação na América Latina de acordo com os valores de ERL e ERM a partir dos valores de concentração medidos em sedimentos.....	30
Figura 5: Ocorrência de HPAs na costa latino americana em amostras de sedimento (A) e biota (B) classificados de acordo com os valores-guia estabelecidos pelo <i>Canadian Environmental Quality Guidelines</i> e OSPAR para moluscos.	32
Figura 6: Distribuição dos registros de ocorrência de HPAs em amostras de sedimento (A) e biota (B) dentro e fora dos limites que delimitam Áreas Marinhas Protegidas da América Latina.....	35
Figura 7: Visão geral da contaminação dentro das AMPs latino americanas de acordo com os valores de ERL e ERM a partir dos valores de concentração medidos em sedimento.....	36
Figura 8: Visão geral da contaminação por HPAs em AMPs em sedimentos de acordo com os quocientes (SQGq) baseados nos valores-guia ambientais de CEQG.....	38
Figura 9: Visão geral da contaminação por HPAs em AMPs em organismos de acordo com os valores-guia publicados pela OSPAR.....	42

Lista de Tabelas

Tabela 1: Atributos considerados para inserção dos dados em SIG	16
Tabela 2: Razões diagnósticas usadas para avaliação de possíveis fontes poluidoras no presente estudo	19
Tabela 3: Valores máximos e mínimos para \sum HPAs (16 HPAs prioritários + Perileno) analisados em amostras de sedimentos, expressos em ng.g^{-1} , por país entre 2004 e 2017.	27
Tabela 4: Ocorrência de HPAs na biota na costa oeste do Atlântico Sul.....	28
Tabela 5: Áreas marinhas protegidas impactadas por HPAs na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN, variações das concentrações de HPAs (medidos em sedimento e biota).....	40
Tabela 6: Principais grupos afetados pela ocorrência de HPAs em áreas marinhas protegidas impactadas na zona costeira da América Latina.....	44
Tabela 7: Principais fontes de contaminação de HPAs nas áreas marinhas protegidas na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN e razão diagnóstica em sedimento.	69
Tabela 8: Principais fontes de contaminação de HPAs nas áreas marinhas protegidas na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN e razão diagnóstica em biota	70
Tabela 9: Valores de TEQ_{carc} e $\text{SQGq}_{\text{médio}}$ por área marinha protegida concebidos no presente estudo.	72
Tabela 10: Valores de TEQ_{carc} em áreas marinhas protegidas ao redor do mundo.	73

Lista de Abreviações

[HPA]	Concentração de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
Ace	Acenafteno
Aci	Acenaftileno
AMP	Área Marinha Protegida
Ant	Antraceno
APA	Área de Proteção Ambiental
APM	Alto peso molecular
BaA	Benzo(a)antraceno
BAC	Background Assessment Concentration
BaP	Benzo(a)pireno
BbF	Benzo(b)fluoranteno
BC	Background Concentration
BghiP	Benzo(ghi)perileno
BkF	Benzo(k)fluoranteno
BPM	Baixo peso molecular
CC	Combustão de Combustíveis
CCAMLR	Convenção sobre a Conservação dos Recursos Vivos Marinhos Antárticos
CEMP	Programa de Coordenação e Monitoramento Ambiental
CEQG	<i>Canadian Environmental Quality Guidelines</i>
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CIDEA	Centro de Investigação de Ecossistemas Aquáticos
CMO	Combustão de Matéria Orgânica
CNRBMA	Conselho Nacional da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica
COP-10	Décima Convenção sobre Diversidade Ecológica
Cri	Criseno
DahA	Dibenzo(a,h)antraceno
EAC	<i>Ecotoxicological Assessment Criteria</i>
EE	Estação Ecológica
ERL	Intervalo de Efeitos Baixos
ERM	Intervalo de Efeitos Médios

Fen	Fenantreno
Fl	Fluoreno
Flr	Fluoranteno
FM	Fontes Mistas
FN	Fontes Naturais
GDM-EUA América	Goldo do México referente às unidades federativas dos Estados Unidos da América
HPA	Hidrocarboneto Policíclico Aromático
ICAPO	<i>Iniciativa Carey Del Pacifico Oriental</i>
IncdP	Indeno(1,2,3-cd)pireno
IUCN	<i>International Union for Conservation of Nature</i>
MN	Monumento Nacional
Naf	Naftaleno
OSPAR	<i>Oslo and Paris Convention</i>
PE	Parque Estadual
PE	Petrogênico
PEL	Provável Nível de Efeito
PEM	Parque Estadual Marinho
PI	Pirogênico
Pir	Pireno
PMCI	Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional
PNN	Parque Nacional Natural
ps	peso seco
RB	Reserva de Biosfera
RBio	Reserva Biológica
REM	Reserva Extrativista Marinha
RI	Reserva Indígena
RN	Reserva Natural
SES	Sistema Estuarino de Santos
SHP	<i>Shapefile</i>
SQGq	Quociente de Diretrizes de Qualidade de Sedimento

TBT	Tributilestanho
TEF	Fator de Equivalência de Toxicidade
TEL	Valor Limiar de Efeito
TEQ	Quantificação de Equivalência de Toxicidade
UC	Unidade de Conservação
UNEP – WCMC	United Nations Environment Programme
UNESCO	Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura
USEPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
WDPA	Banco de Dados Mundial sobre Áreas Protegidas

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO GERAL	14
2.1 Objetivos específicos	14
3. METODOLOGIA	15
3.1 Delimitação espacial e temporal do estudo e composição da matriz de dados	15
3.2 Inserção dos dados em ambiente SIG	16
3.3 Edição dos dados e elaboração de mapas	17
3.4 Identificação das Possíveis Fontes de Contaminação	18
3.5 Contaminação por HPAs e Potenciais Efeitos Toxicológicos	20
3.6 Avaliação dos Níveis de Contaminação	20
3.6.1 Quocientes de risco segundo Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (SQGq)	21
3.6.1.1 Obtenção dos valores de SQGq para Sedimentos	22
3.6.1.2 Obtenção do intervalo de valores de efeito para Biota	23
3.6.2 Quantificação de Equivalência de Toxicidade (TEQ) e Fatores de Equivalência de Toxicidade (TEF)	24
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1 Visão geral da ocorrência de HPAs em áreas costeiras da América Latina e Caribe	24
4.2 Áreas Marinhas Protegidas sob Ameaça de HPAs	34
4.2.1 Visão geral da ocorrência de HPAs em AMPs	34
4.2.2 Avaliação de Contaminação Ambiental	35
4.2.3 Distribuição e Avaliação de Risco Ambiental	36
4.2.4 Identificação das Fontes	62

4.2.5	<i>Avaliação de Risco Carcinogênico</i>	71
5	CONCLUSÃO	74
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

1. INTRODUÇÃO

Dentre as principais ameaças globais à biodiversidade dos oceanos estão a ocupação desordenada da costa, degradação dos habitats, poluição, pesca, introdução de espécies invasoras e as mudanças climáticas (Young et al., 2016). Para fazer frente a essas ameaças recentes à biodiversidade global, algumas ferramentas de conservação têm sido implementadas por órgãos internacionais como a “*International Union for Conservation of Nature*” (IUCN) (Edgar et al., 2014a). Entre as estratégias colocadas em prática até o momento, merecem destaque a construção de listas de espécies ameaçadas, a listagem de ecossistemas sob risco de colapso, o banco de dados mundial sobre áreas críticas para biodiversidade e a criação de unidades de conservação (IUCN, 2017). Unidades de Conservação (UC) são definidas como áreas legalmente protegidas, abrangendo várias formas de utilização de seu espaço e recurrese que tenham como objetivo a conservação da biodiversidade. Além disso, compõem também o rol de objetivos das UCs, disciplinar o processo de ocupação, protegendo os meios de vida e a cultura das populações tradicionais, assegurando a sustentabilidade do uso dos recursos naturais (Day et al., 2012; Ministério do Meio Ambiente, 2000). Nesse contexto, a criação de UCs é uma questão inerente ao ordenamento territorial e ambiental de cada país havendo unidades categorizadas em função da sua importância estratégica e /ou do tipo de ecossistema. Para que uma área passe a ser reconhecida como Área Marinha Protegida (AMP) ela deverá obedecer à definição genérica de áreas protegidas da IUCN e, principalmente, deverá apresentar relevância na biodiversidade marinha (Day et al., 2012).

Além disso, expandir e implementar sistemas de áreas protegidas visa atingir a décima primeira Meta de Aichi estabelecida durante a 10ª Convenção sobre Diversidade Biológica (COP-10) ocorrida em Nagoya (Japão). Essa convenção objetivou minimizar a perda de diversidade do planeta, e sua meta 11 determina que, até 2020, pelo menos 17% de áreas terrestres e de águas continentais e 10% das áreas marinhas e costeiras tenham sido conservadas por meio da criação de UCs (Bhola et al., 2016; Weigand et al., 2011). Portanto, nos últimos anos a quantidade de UCs no mundo tem aumentado principalmente no que tange as Áreas Marinhas Protegidas (AMPs) (Araújo e Bernard, 2016; UNEP - WCMC e IUCN - WCPA, 2018). Adicionalmente, a quantidade de AMPs costuma ser maior em áreas cuja jurisdição é atuante, devido à presença de sistemas legais dedicados ao seu gerenciamento. Pelo menos em parte, essa observação decorre do fato de que áreas localizadas dentro da faixa de 200 milhas náuticas a partir da linha de costa estão sob jurisdição nacional, representando 39% do oceano. O restante, 61%, são consideradas águas internacionais, onde não há responsabilidade legal por parte das nações (Araújo e Bernard, 2016; UNEP - WCMC e IUCN - WCPA, 2018).

O engajamento global para atingir as Metas de Aichi no prazo estabelecido tem se mostrado crescente desde 2014. A fim de atingir as metas de conservação marinha AMPs de grande escala têm sido criadas como formas estratégicas (Ban et al., 2017). Até 2016, ocorreu um incremento da cobertura de áreas protegidas, principalmente no que tange áreas sob jurisdições nacionais, atribuídos, principalmente, a criação de novas UCs (UNEP-WCMC e IUCN, 2016). Os países que mais contribuíram com esse crescimento foram Reino Unido, Espanha, Estados Unidos, Nova Zelândia, e os pequenos países insulares Palau e Malta. A partir de 2016, o crescimento total de AMPs ao redor do mundo também ocorreu em áreas

sob jurisdições nacionais, sendo o Hawaii, Chile e sua província na Ilha de Páscoa, Reino Unido e o território ultramarino de Santa Helena, os países que mais contribuíram (UNEP - WCMC e IUCN - WCPA, 2018). Em 2017 houve a adição da maior AMP do mundo localizada no mar de Ross no Oceano Antártico, gerenciada pela Convenção sobre a Conservação dos Recursos Vivos Marinhos Antárticos (CCAMLR), que engloba 24 países e a União Européia como membros participativos. Mais além, o primeiro semestre de 2018 foi marcado pela criação de novas AMPs incluindo áreas nos arredores das ilhas oceânicas de Trindade e Martim Vaz, e São Pedro e São Paulo no Brasil (Giglio et al., 2018). A criação de UCs em Honduras, Indonésia, Grenada, Marrocos, Fiji e Holanda também contribuíram substancialmente no aumento da cobertura de AMPs nesse período. Para 2019 e 2020, espera-se ainda que sejam criadas duas AMPs nos territórios insulares britânicos de Ascensão e Tristão da Cunha no Atlântico Sul (UNEP-WCMC e IUCN, 2016).

Considerando os já mencionados fatores responsáveis pela perda contemporânea de diversidade biológica (Young et al., 2016), as áreas protegidas contribuem para a prevenção da perda de biodiversidade e são instrumentos potenciais para a reversão de tendências negativas (Watson et al., 2014). Além disso, do ponto de vista ecológico, AMPs de larga escala apresentam maior importância devido a sua capacidade de alcançar ecossistemas inteiros, permitindo ligações dinâmicas entre eles e aumentando a resiliência a distúrbios. Entretanto, a estratégia de criação de grandes AMPs visando apenas atingir as metas globais estabelecidas, de forma a atender apenas a objetivos políticos em detrimento da conservação efetiva da biodiversidade vem sendo recentemente debatida (Ban et al., 2017). Nesse sentido, a criação dessas unidades demanda o desenvolvimento

em paralelo de planos de manejo para que as UCs sejam de fato eficazes em seus objetivos e mesmo com todo o arcabouço legal, as UCs estão expostas a ameaças que podem comprometer seus objetivos de preservação (Edgar et al., 2014b).

As AMPs apresentam desafios de manejo específicos que podem levar a diferentes abordagens quando comparados com áreas terrestres. A principal diferença, nesse aspecto é a existência da profundidade, uma terceira dimensão que varia de acordo com a maré e as correntes oceânicas, atuando diretamente na entrada de agentes externos, sugerindo que essas áreas estejam sujeitas às influências do entorno (Day et al., 2012). A poluição, que é geralmente resultado do lançamento (intencional ou não) de substâncias químicas perigosas no ambiente, tem sido pouco contemplada no que tange aos planos de manejo das UCs espalhadas ao redor do mundo. Os estudos recentes sobre a efetividade de UCs tem sido direcionados a problemas mais visíveis à população, sendo voltados para a pesca (Sheppard, 2010; Sowman e Sunde, 2018; Tsurita et al., 2018; Tupper et al., 2015a; Welch et al., 2018), ocorrência de espécies invasoras (Gestoso et al., 2017; Moustakas et al., 2018; Wangensteen et al., 2018), espécies ameaçadas, (Araújo e Bernard, 2016; Ban et al., 2017; Chape et al., 2005; Muzquiz-Villalobos e Pompa-Mansilla, 2018; Pereira et al., 2018; Roberts et al., 2018; Tupper et al., 2015b; White et al., 2017) e turismo (Perera-Valderrama et al., 2017). Esse cenário é agravado no caso de AMPs onde impedir a chegada de moléculas tóxicas é uma impossibilidade óbvia (Campbell et al., 2016). No entanto, os empreendimentos e atividades potencialmente geradores de contaminação como portos, pólos industriais, mineração, turismo e especulação imobiliária podem ser regulamentados nas proximidades dessas áreas. Para tanto, monitoramentos de qualidade ambiental devem ser realizados a fim de avaliar os reais impactos decorrentes destas

instalações. Devido à variedade de químicos perigosos em uso atualmente (mais de 100 mil moléculas) que potencialmente podem ser lançadas no ambiente aquático, eleger as substâncias prioritárias a serem determinadas em estudos de monitoramento ambiental não é tarefa fácil. Portanto, a maioria das AMPs latino americanas, carecem de estudos sobre níveis e efeitos da contaminação, dificultando ações nesse sentido.

A contaminação dos ecossistemas aquáticos por substâncias tóxicas poluentes coloca a biodiversidade em risco em função da exposição por diversas vias, como por exemplo, a respiração, contato dérmico e ingestão (Young et al., 2016). Entre as substâncias tóxicas com ocorrência ambiental em zonas costeiras e marinhas estão os produtos provenientes de tintas anti-incrustantes, como o TBT (Batista-Andrade et al., 2018) e metais (Soroldoni et al., 2018), compostos organoclorados (Taniguchi et al., 2016), além de hidrocarbonetos de petróleo (Jupp et al., 2017; Turner e Renegar, 2017), que geram mortalidade e toxicidade em diversos níveis da cadeia trófica. Devido à sua importância econômica, a extração, transporte e consumo tornam-se, portanto, significantes fontes que facilitam a entrada de hidrocarbonetos de petróleo no meio ambiente (Almeida et al., 2007).

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam os hidrocarbonetos, desde os alcanos mais simples até os aromáticos mais complexos. Hidrocarbonetos são compostos químicos apolares (hidrofóbicos), formados de carbono e hidrogênio, o que limita sua solubilidade na água do mar, favorecendo a associação às partículas sólidas. Os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) possuem dois ou mais anéis benzênicos condensados (Kolesnikovas, 2009) sendo de origem natural ou sintética. Entretanto, sua introdução nos ambientes aquáticos ocorre a partir da combustão incompleta de

petróleo e derivados (Celino e Queiroz, 2006), mas, principalmente, através de efluentes industriais e domésticos, incineração de lixo, queima de carvão, gases e outras substâncias orgânicas (Sánchez et al., 2016).

Os HPAs são também resultados de processos industriais, e podem ser usados na produção de compostos químicos como solventes, resinas e desinfetantes (Environmental Protection Agency, 2001). Muitas dessas moléculas, além de serem frequentemente detectadas nas análises de rotina também apresentam caráter carcinogênico e mutagênico para animais e humanos (Environmental Protection Agency, 1998). No ambiente, normalmente os HPAs encontram-se ligados a partículas e, portanto, suas propriedades físico-químicas podem mudar consideravelmente. Fatores ambientais como temperatura, luz, oxigênio e área superficial da partícula na qual o HPA está adsorvido também influenciam na sua reatividade, uma vez que a biodisponibilidade e a mobilidade de HPAs dependem da sorção e sequestro destes nos sedimentos (Wilcke, 2000). Devido à suas propriedades, os HPAs liberados no meio podem facilmente causar riscos ao ambiente (Pheiffer et al., 2018), biota (Albergaria-Barbosa et al., 2017a) e seres humanos (Jafarabadi et al., 2017). Portanto, de acordo com a *US Environmental Protection Agency* (US EPA) (1998), órgão federal encarregado de proteger a saúde humana e o meio ambiente nos Estados Unidos, os 16 HPAs que foram designados como compostos prioritários em estudos ambientais e de grande interesse de monitoramento são naftaleno (Naf), acenaftileno (Aci), acenafteno (Ace), fluoreno (Fl), fenantreno (Fen), antraceno (Ant), pireno (Pir), fluoranteno (Flr), benzo(a)antraceno (BaA), criseno (Cri), benzo(b)fluoranteno (BbF), benzo(k)fluoranteno (BkF), benzo(a)pireno (BaP), dibenzo(a,h)antraceno (DahA), indeno(1,2,3-cd)pireno (Inc dP) e benzo(ghi)perileno (Bg hiP) (Figura 1).

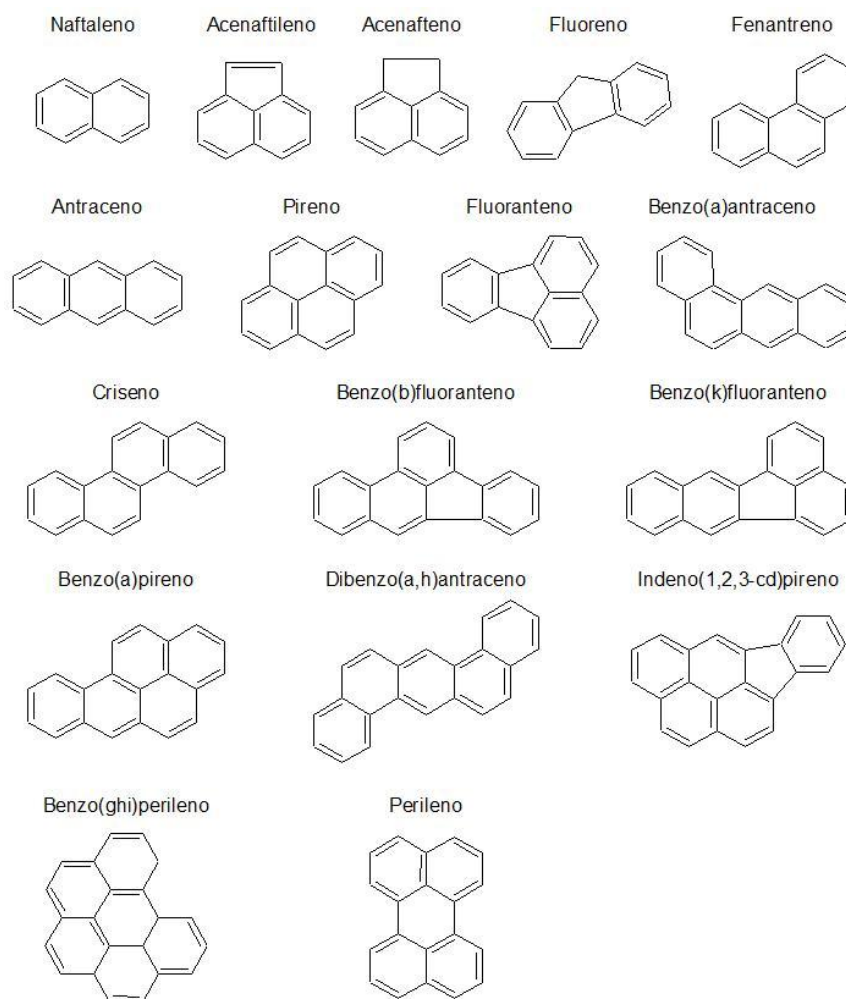


Figura 1: Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs) de interesse ambiental segundo a *Environmental Protection Agency* e Perileno

A identificação das fontes e persistência dos HPAs no ambiente está relacionada com a estrutura e peso da molécula, sendo a maioria dos HPAs encontrados em sedimentos marinhos originados de fontes pirolíticas ou petrogênicas (Assunção et al., 2017). Em geral, HPAs apresentando menor peso molecular são mais facilmente degradáveis. Quando encontradas em amostras ambientais, essas moléculas predominam no óleo bruto e são volatilizadas com maior facilidade (CETESB e PROCOP, 2001). Por outro lado, os HPAs de maior

massa são predominantes em processos de queima de matéria orgânica e combustíveis, apresentando maior resistência à biodegradação como resultado de sua forte associação ao material particulado (Bouloubassi e Saliot, 1993; CETESB e PROCOP, 2001). A identificação das fontes responsáveis pelos aportes de HPAs é determinante para controlar a entrada desses contaminantes e direcionar a responsabilidade por sua introdução no ambiente (Assunção et al., 2017). Atualmente, o uso de razões diagnósticas tem se mostrado bem-sucedido na identificação das diferentes origens de HPAs em sedimentos como indicadores de fontes petrogênicas e pirolíticas (Arruda-Santos et al., 2018; Assunção et al., 2017; Balgobin e Ramroop Singh, 2019; Cardoso et al., 2016; John et al., 2016; Moss et al., 2015; Pie et al., 2015; Romero et al., 2017; Tobiszewski e Namieśnik, 2012; Yang et al., 2013; Yunker et al., 2002).

Algumas relações já foram estudadas e aplicadas, como por exemplo, Flu/Pir, Cri/BaA, Fen/Ant, Ant/(Fen+Ant), InP/(InP+BghiP), Flr/(Flr+Pir) e BaA/(BaA+Cri) (Balgobin e Ramroop Singh, 2019; Yang et al., 2013). Dentre elas, algumas são consideradas mais específicas que outras, como é o caso da Flr/(Flr+Pir) que é capaz de indicar se a origem é petrogênica (< 0.4), proveniente da combustão do petróleo ($0.4 < \text{Flr}/(\text{Flr}+\text{Pir}) < 0.5$) ou combustão de biomassa (> 0.5) (Yang et al., 2013). Dessa forma, utilizando razões com maior acurácia pode-se identificar com maior precisão a origem da contaminação. Por outro lado, alguns autores defendem o uso de razões mais conservadoras a fim de melhorar a assertividade na identificação das fontes, como Flr/(Flr+Pir) onde há baixa fotodegradação dos compostos, portanto maior precisão na identificação da fonte. Já razões que utilizam compostos sensíveis a fotodegradação, como BaA/(BaA+Cri), são consideradas arriscadas e, portanto, menos indicadas (Balgobin and Ramroop Singh, 2019). Além

destas, o uso da razão entre HPAs de baixo peso molecular e alto peso molecular também é utilizada para identificar as fontes pirolítica e petrogênica.

Diversas estratégias e abordagens são frequentemente utilizadas para avaliar a saúde de um ecossistema marinho usando indicadores ecológicos (Albergaria-Barbosa et al., 2018; Cullen et al., 2019; Vethaak et al., 2017). Nesse sentido, a comparação dos níveis encontrados com padrões de qualidade estabelecidos por agências ambientais aliada ao uso de razões diagnósticas tem se mostrado também ferramentas valiosas para gestão de substâncias químicas que podem representar riscos para a saúde ambiental e da população (USEPA, 2000). Para tanto, o uso de *guidelines* a fim de nortear os prováveis efeitos à biota fornecem maior compreensão quanto à toxicidade dos sedimentos para os organismos marinhos. Nessas abordagens, é comum o uso dos intervalos de efeitos baixos (ERL) e efeitos médios (ERM) para avaliar a qualidade ambiental por meio da concentração de contaminantes em sedimentos, dado que representam uma faixa segura expressa em valores de concentração capazes de induzir efeitos ocasionais à biota (Long et al., 1995).

A escolha do *guideline* a ser adotado em avaliações ambientais depende de particularidades do local de estudo. Dessa forma, a utilização de *guidelines* generalistas em áreas com características únicas costuma não ser adequado principalmente devido a suas especificidades (Harman et al., 2019). Esse cenário se repete em áreas cujos níveis de contaminação são altos, como por exemplo, o Sistema Estuarino de Santos (SES), para o qual Choueri et al. (2009) propôs um critério de avaliação local a fim de realizar comparações realistas e condizentes com as peculiaridades da região. Mais além, a Convenção de Oslo e Paris (OSPAR), também conhecida como Convenção para a Proteção do Meio Marinho do Atlântico

Nordeste, criada em 1992 e ratificada por 15 países europeus, fornece uma valiosa fonte de dados uma vez que divulga publicações que incluem documentos, relatórios e avaliações de dados de contaminação e seus impactos (Vethaak et al., 2017). Nesse aspecto, a OSPAR desenvolveu dois tipos de critérios de avaliação a serem analisados e apresentados de forma que possam ser diretamente comparáveis (OSPAR Commission, 2010a): concentrações preliminares (*Background Concentrations* - BC), concentração de avaliação de *background* (*Background Assessment Concentration*- BAC) e critérios de avaliação ecotoxicológicos (*ecotoxicological assessment criteria* - EAC). Aqueles que refletem níveis acima de BC são conhecidos como BAC e os níveis entre BAC e EAC representam as concentrações abaixo das quais é improvável que ocorram efeitos biológicos inaceitáveis.

As concentrações preliminares (BC) representam os níveis de certas substâncias perigosas que seriam esperadas no Atlântico Nordeste considerando a ausência de aportes antrópicos (OSPAR Commission, 2000). Estes valores são baseados em dados contemporâneos ou históricos, representando as concentrações em locais remotos ou em condições pristinas na ausência de mineralização significativa e/ou influências oceanográficas (OSPAR Commission, 2010b). As concentrações de avaliação de *background* (BAC) são ferramentas estatísticas definidas com base nas concentrações preliminares (BC) que indicam se os níveis observados estão próximos dos valores de *background*. Nesse caso, assume-se que as concentrações médias significativamente abaixo do BAC estão próximas dos valores de BC. Os valores de BACs foram calculados com base na variabilidade do conjunto de dados do Programa de Coordenação e Monitoramento Ambiental (CEMP) atualmente disponível em bancos de dados mantidos pelo Conselho

Internacional de Exploração do Mar e são refinados à medida que outros dados de monitoramento do CEMP são fornecidos. Por fim, os critérios de avaliação ecotoxicológicos (EAC) são definidos como níveis de concentração de uma substância acima dos quais há preocupação (OSPAR Commission, 2010b). Tais critérios foram obtidos usando todos os dados ecotoxicológicos disponíveis que passaram nos critérios de seleção e qualidade predefinidos, podendo ser usados para identificar possíveis áreas sob ameaça, indicando quais compostos devem ser alvo de ações prioritárias (OSPAR Commission, 2000). Os valores de EAC referem-se principalmente à toxicidade aguda, não incluindo a biodisponibilidade de um contaminante em condições de campo, o grau de bioacumulação, carcinogenicidade, genotoxicidade e disrupção endócrina (OSPAR Commission, 2010b, 2000).

O conceito de quantificação de equivalência de toxicidade (TEQ) e fatores de equivalência de toxicidade (TEF) foi desenvolvido inicialmente para analisar equivalências tóxicas dentro do mesmo grupo para dioxinas, compostos orgânicos tóxicos para o ser humano, mas pode ser aplicado a qualquer grupo de produtos químicos desde que satisfaça os critérios de similaridade usados com as dioxinas (MacDonald et al., 2004). O valor de TEF é baseado na potência de cada composto em relação a um composto de referência e é usado para identificar a toxicidade relativa aos compostos de uma mistura de toxinas. É um índice que deve ser aplicado aos valores de toxicidade ou de concentrações encontrados em amostras ambientais onde o composto de referência deve, obrigatoriamente, pertencer ao mesmo grupo químico do composto que será analisado (Botana et al., 2017). Para o grupo dos HPAs o composto de referência normalmente empregado é o benzo(a)pireno, principalmente devido a grande quantidade de informações geradas

para esse composto em avaliações de risco para a saúde ambiental. Além disso, devido ao seu alto potencial carcinogênico e mutagênico, aliado a presença abundante no meio ambiente, o benzo(a)pireno é frequentemente usado como indicador da exposição ambiental aos HPAs (CETESB, 2002; Ramos e Garcia, 2007). Sendo assim a USEPA criou índices para 7 HPAs que, quando aplicados aos valores de concentração, permitem estimar a toxicidade com base na potência relativa ao benzo(a)pireno.

Após o lançamento de HPAs no ambiente marinho, independentemente de sua fonte, uma parte das moléculas será solubilizada na água e o restante adsorverá ao material em suspensão que, posteriormente, depositará formando as camadas sedimentares (Castro, 2019). As frações mais finas do sedimento apresentam maior área superficial e, portanto, maior capacidade de adsorção, favorecendo o acúmulo de HPAs. (Meador et al., 1995a). Desta forma, a granulometria é um fator importante na avaliação da contaminação de sedimentos. Além disso, zonas de manguezal, onde a ocorrência de sedimentos finos e acúmulo de matéria orgânica são comuns, tornam-se particularmente vulneráveis a contaminação por HPAs. Esse cenário é ainda mais preocupante em zonas sob influência de complexos petrolíferos e/ou terminais portuários. Nessas áreas, é comum a predominância de HPAs de baixo peso molecular em sedimentos superficiais (Almeida et al., 2018; Celino e Queiroz, 2006). Portanto, a presença de matéria orgânica nos sedimentos faz com que estes sejam frequentemente convertidos em depósitos da contaminação recente por essas moléculas (Almeida et al., 2018; Arruda-Santos et al., 2018).

Nesse aspecto, organismo bentônicos que interagem com sedimentos contaminados podem bioacumular HPAs a depender da sua fisiologia (Meador et al., 1995a). Os processos relacionados à absorção de HPAs por organismos são,

geralmente, ligados à presença destes no sedimento, onde a biota entra em contato direto, seja por meio da respiração, absorção dérmica ou alimentação, podendo ocorrer a bioacumulação e/ou biomagnificação (Mackaye Fraser, 2000). Além disso, a bioacumulação em algas se mostrou menor do que em moluscos, crustáceos e peixes devido a lipofilicidade desses compostos (Cocci et al., 2017; Meador et al., 1995a). Organismos que bioacumulam e/ou biomagnificam substâncias químicas perigosas têm sido usados como monitores de contaminação ambiental, sendo empregados em programas de monitoramento e como biomarcadores (Abreu-Mota et al., 2014; Begliomini et al., 2017; Cullen et al., 2019; Gold-Bouchot et al., 2017.; Gusso-Choueri et al., 2015; Nudi et al., 2010; Ramos e Garcia, 2007; Sericano et al., 1995; Smeltz et al., 2017; Turner e Renegar, 2017). Para a investigação de HPAs, a USEPA (2000) sugere que sejam utilizados preferencialmente moluscos bivalves, tais quais ostras e/ou mexilhões. Essa estratégia tem auxiliado na avaliação da qualidade ambiental de áreas expostas a contaminação química (Fogaça et al., 2018; Ramos et al., 2017). Em um estudo realizado por Pie et al. (2015) foram avaliadas as diferenças na bioacumulação entre HPAs com diferentes estruturas moleculares. O autor demonstrou que as taxas de bioacumulação observadas em diferentes espécies produzem influência sobre a correta identificação das fontes. Nesses casos, a identificação das fontes deve empregar diferentes razões diagnósticas, especialmente quando são comparados HPAs de altos e baixos pesos moleculares.

Apesar do esforço mundial na criação de UCs buscando conter a perda da biodiversidade, existem poucos estudos sobre a ocorrência de substâncias químicas nocivas à biota e seus efeitos no interior de AMPs. Nesse sentido, o banco de dados Protected Planet (www.protectedplanet.net) disponibilizado pela União Internacional

para a Conservação da Natureza (IUCN) e pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (UNEP) fornece uma interface visual gratuita e on-line para o Banco de Dados Mundial sobre Áreas Protegidas (WDPA). Trata-se do banco de dados global mais abrangente sobre áreas protegidas, incluindo dados georreferenciados compilados desde 1981. Portanto, o uso dessa ferramenta pela sobreposição de *shapefiles* disponíveis com dados de contaminação georreferenciados (não filtrados) pode fornecer uma visão geral dos impactos químicos sobre AMPs que orientem decisões focadas nas áreas críticas reveladas. Sendo assim, considerando os riscos ambientais resultantes da contaminação por HPAs em zonas costeiras, assim como a inexistência de avaliações sobre a ocorrência do problema dentro de AMPs, é de grande importância avaliar com base em dados disponíveis na literatura se as AMPs latino americanas encontram-se ameaçadas pela contaminação por esses compostos. Essa iniciativa pode subsidiar mecanismos de gestão mais efetivos que contribuirão para uma proteção de áreas marinhas definidas para conservação da biodiversidade.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar com base em dados disponíveis na literatura se as áreas marinhas protegidas do litoral sul-americano e Caribe se encontram ameaçadas pela contaminação por HPAs.

2.1 Objetivos específicos

- Realizar uma metanálise usando dados disponíveis na literatura sobre a contaminação por HPAs em sedimentos superficiais e biota, verificando a ocorrência do problema no interior de Áreas Marinhas Protegidas da América do Sul e Caribe.

- Identificar as fontes de contaminação por meio de razões diagnósticas em sedimentos e biota.
- Avaliar o potencial toxicológico e os possíveis impactos biológicos no ambiente usando fatores de equivalência de toxicidade (TEF) e *guidelines* de qualidade de sedimento.

3. METODOLOGIA

3.1 Delimitação espacial e temporal do estudo e composição da matriz de dados

A seleção dos estudos para avaliação da ocorrência de HPAs no interior de AMPs sul-americanas incluiu publicações realizadas em periódicos de circulação nacional e internacional disponíveis nas plataformas Web of Science (<https://www.webofknowledge.com/>) e Science Direct (<http://www.sciencedirect.com/>). A revisão da literatura para a criação da matriz de dados considerou artigos que reportaram níveis de contaminação em sedimento e/ou biota em áreas costeiras da América Latina. Os argumentos de busca utilizados em cada plataforma incluíram diferentes combinações dos termos: “PAHs”, “Hydrocarbons”, “Oil”, “Contamination”, “South America”, “Latin America”, “Marine Protected Area”, “Marine Sediments” e “PAH + [nome do país]”. O critério para a inclusão do artigo na matriz dependeu da realização de amostragem em campo com informações sobre concentrações de HPAs em amostras de sedimentos e/ou de organismos (biota). Do ponto de vista temporal, foram apenas utilizados dados cuja obtenção das amostras tenha ocorrido nos últimos 15 anos. Para tanto, a pesquisa se deu a partir da data de publicação e, posteriormente, filtrados os artigos que obedecessem ao critério referente à data de amostragem.

3.2 Inserção dos dados em ambiente SIG

A WDPA (*World Database of Protected Areas*) é atualmente o mais abrangente e atual conjunto de dados globais sobre áreas protegidas e está disponível gratuitamente com mapas disponíveis em vários formatos e que podem ser editados através do software QGIS. Sendo assim, o mapa (*shape*) mais atual foi obtido em formato SHP no endereço <http://www.protectedplanet.net/> e as informações de cada ponto foram inseridas sobre o mapa da WDPA. Essa etapa permitiu identificar quais áreas protegidas da América do Sul possuem registros de ocorrência de HPAs.

A representação espacial dos dados apresentados na tabela de atributos é de fundamental importância para o gerenciamento das AMPS que podem estar ameaçadas pelos HPAs analisados no presente estudo. Com esse objetivo, os dados adquiridos foram organizados em uma planilha, de acordo com a estruturação definida para o banco de dados (atributos), incluindo as informações relevantes conforme descrito na Tabela 1.

Tabela 1: Atributos considerados para inserção dos dados em SIG

Atributo	Descrição
Latitude	Localização geográfica
Longitude	
Nome atribuído ao ponto	Código padronizado atribuído para cada ponto de coleta
Nome original do ponto	Nome atribuído originalmente pelos autores de cada estudo
País	País onde foi coletada a amostra do estudo
Mês	Data de obtenção das amostras
Ano	
Concentração individual dos 16 HPAs em amostras de sedimentos	Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA em amostras de sedimento (ng g ⁻¹). Valores reportados como abaixo do limite de detecção (<LD)

	foram considerados iguais a zero.
ΣHPAs totais em amostras de sedimentos	Soma das concentrações individuais de HPAs em amostras de sedimentos (ng g ⁻¹)
Concentração individual dos 16 HPAs em amostras de biota	Concentrações de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos considerados prioritários pela USEPA em amostras de biota (ng g ⁻¹). Valores reportados como abaixo do limite de detecção (<LD) foram considerados iguais a zero.
ΣHPAs totais em amostras de biota	Soma das concentrações individuais de HPAs em amostras de organismos (ng g ⁻¹)
Índice de vulnerabilidade	Índice que será gerado após as análises, indicando o grau de vulnerabilidade para cada UC (inexistente, baixo, moderado, alto)
Link para trabalho consultado	Baseado na plataforma DOI

3.3 Edição dos dados e elaboração de mapas

Após importação da tabela de dados (com atributos da Tabela 1) para o software QGIS (versão 2.18.16), utilizando ferramentas de análise vetorial, foi contabilizado o número de pontos dentro de cada polígono da camada WDPA (disponível para download gratuito no banco de dados do WDPA). Em seguida, uma nova camada foi gerada incluindo apenas os polígonos das UCs contendo um campo adicional com os números de pontos correspondentes a cada polígono. Esta última camada, gerada utilizando ferramentas de sobreposição vetorial, foi interceptada com os dados originais produzindo uma nova tabela de dados com as informações de todos os pontos e respectivas correspondências. Essas etapas permitiram visualizar graficamente e identificar as áreas protegidas da América Latina que registram os impactos produzidos pela contaminação por HPAs. Os dados inseridos no SIG foram representados em forma de pontos com diferentes cores considerando a ocorrência de contaminação por HPAs e sua localização em relação à AMPs. Além disso, cada AMP foi identificada de acordo com um índice de vulnerabilidade, considerando as informações sobre a ocorrência de concentrações

detectáveis de HPAs bem como os atributos relacionados aos *guidelines* e valores de TEF. Sendo assim, a classificação atribuída seguirá os valores-guia segundo o *Canadian Environmental Quality Guidelines*. As potenciais fontes de HPAs para cada região foram identificadas utilizando as razões diagnósticas disponibilizadas no item 3.4.

3.4 Identificação das Possíveis Fontes de Contaminação

As razões diagnósticas usadas para identificação de fontes de contaminação, com base nos dados coletados, estão listadas na Tabela 2. Além disso, a ocorrência de HPAs de baixo peso molecular (BPM, HPAs com 2-3 anéis aromáticos) e alto peso molecular (APM, HPAs com 4-6 anéis aromáticos) foi também avaliada (Aguirre-Rubí et al., 2019; Balgobin e Ramroop Singh, 2019; Commendatore et al., 2012; Magi et al., 2002; Moss et al., 2015; Romero et al., 2017). O perileno, um hidrocarboneto singular associado a fontes naturais de matéria orgânica, é provavelmente derivado de processos diagênicos e a partir de sua porção relativa dentro da mistura de HPAs é possível indicar se as fontes são predominantes naturais ou antrópicas. Portanto, as concentrações de perileno superiores a 10% dos isômeros de 2-3 anéis indicam um provável *input* diagenético, enquanto aquelas nas quais o perileno é inferior a 10% indicam uma provável origem pirolítica (Budzinski et al., 1997).

Tabela 2: Razões diagnósticas usadas para avaliação de possíveis fontes poluidoras no presente estudo

Razão Diagnóstica	Índice	Fonte	Referências
$\Sigma \text{BPM}^*/\Sigma \text{APM}^{**}$	>1	Petrogênica	(Magi et al., 2002; Qiao et al., 2006)
	<1	Pirolítica	
Flr/Pir	>1	Pirolítica	(Budzinski et al., 1997; Magi et al., 2002; Qiao et al., 2006; Readman et al., 2002; Yang, 2000)
	<1	Petrogênica	
Fen/Ant	<10	Pirolítica	(Qiao et al., 2006; Wu et al., 2011; Yang, 2000)
	>10	Petrogênica	
Flr/(Flr+Pir)	<0,4	Petrogênica	(Bet et al., 2015; Magi et al., 2002; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yang et al., 2013; Yunker et al., 2002)
	0,4 - 0,5	Combustão de combustíveis fósseis líquidos	
	0,5 - 0,6	Combustão de grama, carvão ou madeira	
	<0,5	Petrogênica	(Qiao et al., 2006)
	>0,5	Pirolítica	
IncdP/(IncdP+BghiP)	<0,2	Petrogênica	(Bet et al., 2015; Tobiszewski and Namieśnik, 2012; Yunker et al., 2002)
	0,2 - 0,5	Combustão de Petróleo	
	>0,5	Combustão de grama, carvão ou madeira	
	>1	Petrogênica	(Magi et al., 2002)
	<1	Pirolítica	
Ant/(Fen +Ant)	>0,1	Petrogênica	(Yang et al., 2013; Yunker et al., 2002)
	<0,1	Pirolítica	
Per/ ΣBPM	<0,1	Fontes Naturais	(Bet et al., 2015; Budzinski et al., 1997; Yang, 2000)
	>0,1	Pirolítica	

*BPM = Naftaleno + fenantreno + antraceno + acenaftileno + acenafteno + fluoreno

**APM = Fluoranteno + pireno + benzo(a)antraceno + criseno + indeno(1,2,3-cd)pireno, benzo(ghi)perileno, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, dibenzo(ah)antraceno + benzo(a)pireno

Abreviaturas : $\Sigma \text{BPM}/\Sigma \text{APM}$: somatória dos HPAs de baixo peso molecular (BMM)/somatória dos HPAs de alto peso molecular (AMM); **Flr/Pir** = Fluoreno/Pireno; **Fen/Ant** = Fenantreno/Antraceno; **Flr/(Flr+Pir)** = Fluoranteno/(Fluoranteno+Pireno); **InP/(InP+BghiP)** = Indeno(1,2,3-cd)pireno/(Indeno(1,2,3-cd)pireno+Benzo(ghi)perileno); **Ant/(Fen+Ant)** = Antraceno/(Antraceno+Fenantreno); **Per** = Perileno.

A análise foi realizada para cada ponto localizado no interior das AMPs e cujos valores reportados permitiram a realização do cálculo. Para a apresentação dos resultados, registros contendo apenas a somatória dos 16 HPAs prioritários não foram utilizados. Dessa forma, foram consideradas as fontes com maior frequência dentro da AMP. Para o caso de haver duas fontes diferentes com frequência similar dentro da mesma AMP, ambas as fontes foram consideradas.

3.5 Contaminação por HPAs e Potenciais Efeitos Toxicológicos

Considerando que os sedimentos atuam como reservatórios de contaminantes hidrofóbicos, a contaminação desse compartimento pode representar grande risco para os organismos bentônicos. Uma avaliação eficaz desse risco requer o entendimento das relações entre as concentrações de contaminantes e a ocorrência de efeitos adversos à biota (Meador et al., 1995b). Os valores-guia de sedimentos facilitam a compreensão quanto à toxicidade potencial e foram utilizados em três abordagens de investigação, avaliando os níveis de contaminação, o risco aos organismos e a frequência de efeitos na biota.

3.6 Avaliação dos Níveis de Contaminação

No presente estudo, foram consideradas sob ameaça potencial todas as AMPs que apresentaram concentrações dos 16 HPAs prioritários e perileno acima dos limites de quantificação. No entanto, considerando os intervalos de efeitos baixos (ERL) e médios (ERM) estabelecidos por Long et al. (1995), cada registro gerado através do levantamento bibliográfico foi classificado. Nesse aspecto, concentrações no intervalo entre o ERL e ERM representam uma faixa de impacto onde podem ocorrer efeitos ocasionais à biota, enquanto valores acima de ERM indicam que esses efeitos ocorrem com maior frequência. Esses valores são usados como base para o *Canadian Environmental Quality Guidelines* (CEQG), fornecendo os limites de impacto provável por meio de faixas de concentração químicas as quais são associadas a efeitos adversos à biota (Balgobin e Ramroop Singh, 2019; MacDonald et al., 2004). Dessa forma, os valores de concentração foram classificados conforme Long et al. (1995):

a) [HPA] < ERL: intervalo de efeitos baixos, efeitos adversos são raramente observados.

b) ERL < [HPA] < ERM: intervalo de efeitos moderados, portanto, efeitos adversos são observados ocasionalmente.

c) [HPA] > ERM: intervalo de efeitos altos, portanto efeitos adversos são observados com maior frequência.

Para eventuais registros onde os valores dos 16 HPAs e do perileno não tenham sido disponibilizados individualmente na literatura consultada, foi considerada a soma dos valores de ERL e ERM dos 16 HPAs. Em cenários onde concentrações de todos os HPAs foram individualmente fornecidas as diretrizes foram referentes a soma do ERL e ERM de cada um dos HPAs medidos.

3.6.1 Quocientes de risco segundo Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (SQGq)

O uso de ferramentas como os valores-guia de qualidade de sedimentos pode auxiliar nas decisões e nortear estudos em uma avaliação ambiental. Portanto, no presente estudo, os níveis de contaminação por HPAs em sedimentos foram comparados com base nas diretrizes estabelecidas pelo *Canadian Environmental Quality Guidelines* (CEQG), que considera os riscos em sedimentos marinhos, sendo um *guideline* de referência mundial. Conforme Buruaem *et al.*(2013), os guias canadenses são baseados em bancos de dados que demonstraram a associação entre efeitos químicos e biológicos através de relações causa-efeito e, apesar de apresentarem limitações devido à diferença biogeográfica entre Canadá e Brasil, tem sido aplicados rotineiramente e com sucesso em avaliações conduzidas na América Latina (Abessa *et al.*, 2017; Almeida *et al.*, 2018; Biruk *et al.*, 2017; Cesar *et*

al., 2014; Commendatore et al., 2015, 2012; Primost et al., 2018; Rimoldi et al., 2018; Rodrigues et al., 2018; Santos et al., 2018).

3.6.1.1 Obtenção dos valores de SQGq para Sedimentos

As comparações dos cenários encontrados no presente estudo utilizaram a abordagem de Quocientes de Diretrizes de Qualidade de Sedimentos (SQGq). Tradicionalmente, o cálculo do SQGq desenvolvido por Fairey *et al.* (2001) leva em consideração os valores do limiar de efeito (TEL). Entretanto, no presente estudo optou-se por adotar um cenário mais conservador, por se tratar de áreas protegidas. Portanto, o valor de TEL foi substituído pelo quociente do provável nível de efeito (PEL) para cada contaminante, sendo os valores baseados em referências para os sedimentos desenvolvidos pelo CEQG (MacDonald et al., 2004). Sendo assim, o SQGq para cada local foi calculado de acordo com a equação 1 abaixo,

$$(1) \quad SQGq = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{PEL_i},$$

em que n é o número de contaminantes analisados cujas diretrizes de qualidade de sedimento estão disponíveis, PEL é o valor publicado referente a cada contaminante, e C_i a concentração medida de um determinado contaminante.

A partir do cálculo dos quocientes, as áreas serão classificadas pelo critério de contaminação que avalia os níveis de potenciais efeitos biológicos adversos para contaminação de sedimentos, desenvolvidos por Fairey *et al.* (2001):

- a) Contaminação baixa (sedimento não contaminado): $0 < SQGq < 0,1$
- b) Contaminação moderada (níveis de contaminação que podem produzir toxicidade ocasionalmente): $0,1 < SQGq < 1$
- c) Contaminação alta (níveis de contaminação provavelmente causarão toxicidade): $SQGq > 1$

3.6.1.2 Obtenção do intervalo de valores de efeito para Biota

Os critérios usados para avaliar as concentrações de HPAs em biota foram estabelecidos no acordo OSPAR e estão disponibilizados no Relatório de *status* de qualidade de 2010. De acordo com Kammann *et al.*(2017), esses critérios refletem um processo de dois estágios no qual os dados são comparados a concentrações que produzem riscos limitados de efeitos biológicos (EACs) e depois contra as concentrações preliminares (BCs) ou zero, expressas como valores de *background* (BACs). Este último reflete a Estratégia de Substâncias Perigosas da OSPAR, segundo a qual as concentrações devem estar em concentrações próximas dos níveis de referência para substâncias que ocorrem naturalmente (portanto, zero para substâncias produzidas pelo homem) (OSPAR Commission, 2014).

A fim de identificar possíveis ameaças nas áreas estudadas, os valores reportados foram comparados aos dados disponibilizados pela OSPAR referentes aos critérios adotados para moluscos filtradores. Posteriormente, cada área foi classificada de acordo com os critérios abaixo, desenvolvidos por Vethaak *et al.*(2017):

- a) $[HPA] \leq BC$: Valores inerentes do ambiente
- b) $BAC < [HPA] < EAC$: Valores anormais, porém sem efeitos negativos na biota
- c) $[HPA] > EAC$: Valores de concentração abaixo do que representaria risco de efeitos biológicos notáveis e toxicidade aguda.

3.6.2 Quantificação de Equivalência de Toxicidade (TEQ) e Fatores de Equivalência de Toxicidade (TEF)

Outra abordagem para avaliar os riscos e qualidade do sedimento é o uso do potencial carcinogênico dos HPAs, que pode ser expresso por meio do quociente de toxicidade equivalente do benzo(a)pireno (TEQ). O benzo(a)pireno é classificado pela USEPA como um provável agente cancerígeno humano com base em estudos que utilizaram várias espécies (Oliva et al., 2015b). Este é calculado pela soma da concentração normalizada multiplicada pelo fator de equivalência de toxicidade (TEF) de HPAs individuais com a do benzo(a)pireno, que exibe os maiores efeitos biológicos adversos entre os HPAs comumente quantificados (Yang et al., 2013). A quantificação da toxicidade neste estudo foi realizada com base nos fatores de equivalência tóxica do benzo(a)pireno disponibilizados pela USEPA (2015) e a obtenção dos valores de TEQ foi realizada com base na equação 2, abaixo:

$$(2) \quad TEQ = \sum_i TEF_i \times C_i,$$

em que, C_i representa a concentração individual de HPA expressa em ng.g^{-1} peso seco (ps), e TEF o fator de equivalência de toxicidade sem ordem de grandeza. O resultado será expresso na forma $\text{ng.g}^{-1} \text{TEQ}_{\text{carc}}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Visão geral da ocorrência de HPAs em áreas costeiras da América Latina e Caribe

A busca realizada inicialmente nas bases de dados bibliográficos resultou em 60 artigos distintos, dos quais foram selecionados os dados com data de coleta a

partir de 2004. A quantidade de publicações encontradas a partir do levantamento variou durante os anos de forma crescente a partir de 2004, atingindo o pico em 2011 e 2013. Após 2013, o volume de registros caiu conforme o passar dos anos até 2017 (Figura 2). É provável que esse comportamento tenha sido resultado da seleção dos artigos a partir das datas de publicação e, apenas posteriormente, filtrada pela data de coleta informada em cada publicação.

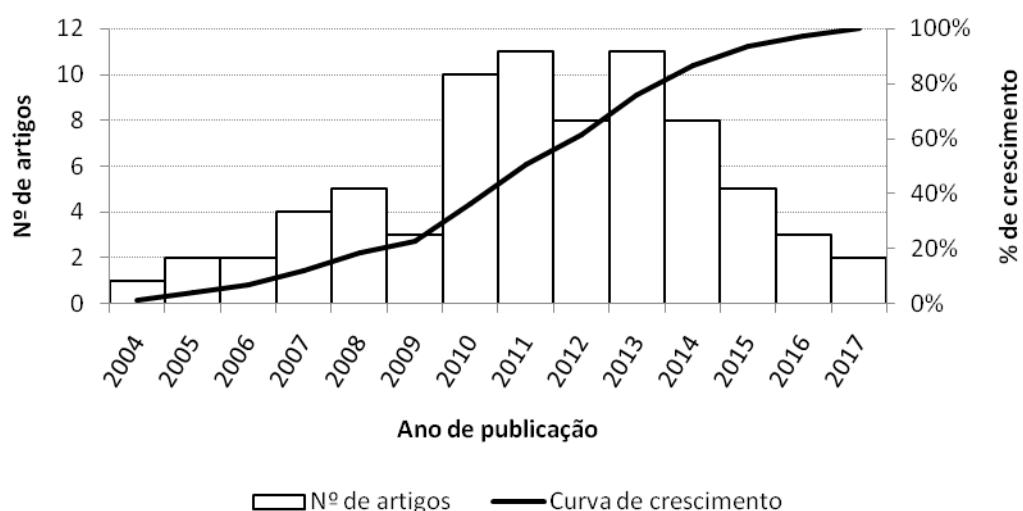


Figura 2: Quantidade de artigos por data de coleta entre os anos 2004 e 2017, e a curva de crescimento no mesmo período (%)

O levantamento da ocorrência de HPAs gerou 1216 registros únicos baseados em amostras de sedimentos e/ou biota distribuídos ao longo da zona costeira de 9 países (Figura 3). Desses, 942 foram exclusivamente baseadas em amostras de sedimentos, 210 foram estudos em biota e 49 representaram estudos onde as duas matrizes ambientais foram simultaneamente analisadas. Os países com maior representatividade de registros foram o Brasil, com 68,8% (837 registros) e o México, com 12,3% (149 registros) (Figura 3B). Além disso, Argentina, Colômbia, Cuba, Golfo do México (referente às unidades federativas dos Estados Unidos),

Nicarágua, Trindade e Tobago, e Uruguai fazem parte dos países que representam os 18,9% do restante dos registros de ocorrência de HPAs.

Apesar dos esforços para contemplar todos os países latino americanos, não foram encontrados, para o período pesquisado, estudos sobre a ocorrência de HPAs em zonas costeiras do Chile, Peru, Equador e Leste da Colômbia (Figura 3A). A ausência de informações demonstra uma grande lacuna de conhecimentos para a costa ocidental do pacífico sul no que tange a contaminação por HPAs. De fato, poucos estudos têm sido publicados para essa região sobre a ocorrência ambiental de substâncias químicas perigosas (Castro et al., 2012). Essa situação tem levado a deficiências nos mecanismos de gestão de muitos desses países.

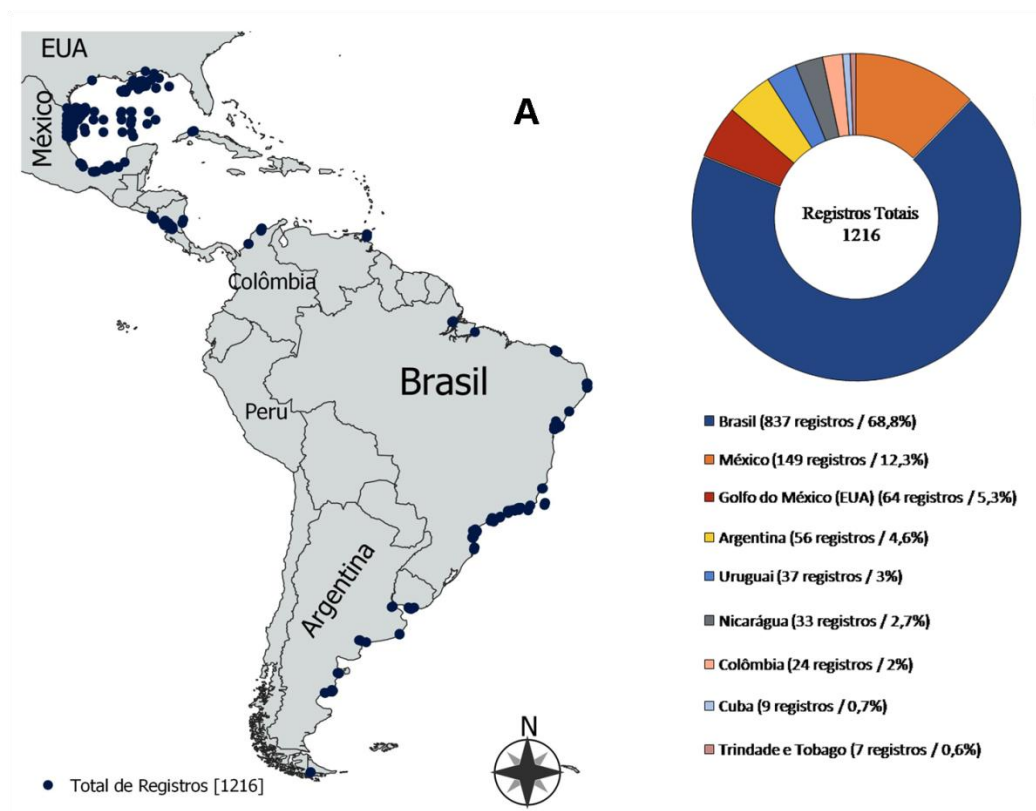


Figura 3: A) Distribuição espacial dos 1216 registros de ocorrência de HPAs entre os anos de 2004 e 2017, em amostras de sedimento e biota nas zonas costeiras da

costa oeste do Atlântico Sul; B) Distribuição e representatividade de dados disponíveis sobre a ocorrência de HPAs em sedimento e biota por país.

Os intervalos de concentrações, em sedimentos e biota, para o Σ HPAs prioritários encontrados em cada país estão sumarizados na Tabela 3. Para sedimentos os níveis variaram de zero a 32.203 ng.g⁻¹. Registros de valores iguais a zero foram encontrados em todos os países, exceto no Uruguai e no Golfo do México relativo às Unidades Federativas da Flórida, Alabama, Mississippi, Louisiana e Texas (GDM – EUA). Concentrações na ordem de dezenas de milhares de nanogramas (ng) de HPAs foram encontradas em Porto Galvan na Argentina (Oliva et al., 2015b). Essa área é uma região estuarina da Bahia Blanca, onde o primeiro registro da introdução de poluente foi feito em 1985, é considerada altamente contaminada por descargas de esgoto, hidrocarbonetos, metais tóxicos e compostos orgânicos (Kopprio et al., 2015).

Tabela 3: Valores mínimos e máximos para Σ HPAs (16 HPAs prioritários + Perileno) analisados em amostras de sedimentos, expressos em ng.g⁻¹, por país entre 2004 e 2017.

País	Sedimento				Biota			
	Mínimo	de	Máximo	de	Mínimo	de	Máximo	de
	Σ HPA		Σ HPA		Σ HPA		Σ HPA	
Argentina	0		32.203		0		560	
Brasil	0		8.471		0,1		4.427	
Colômbia	0		89		53		65	
Cuba	0		1.71		NA		NA	
GDM - EUA	0,01		2.278		2,0		2.203	
México	0		122		1,6		7.200	
Nicarágua	0		230		0		340	
Trindade e Tobago	NA		NA		113		613	
Uruguai	66		16.100		NA		NA	

NA = Não Analisado

Os valores relativos a concentrações na biota foram entre zero e 7.200 ng.g⁻¹, com as concentrações máximas identificadas em cascas de ovos de aves na Lagoa Términos no México (Vallarino e Rendon von Osten, 2017). A Lagoa Términos é a segunda maior lagoa do Golfo do México, localizada ao lado de uma das principais cidades da região onde ocorre intensa atividade petrolífera, o que explica as altas concentrações observadas (Vallarino e Rendon von Osten, 2017). Concentrações iguais a zero foram reportadas no litoral da Argentina (Commendatore et al., 2015; Laitano et al., 2015; Oliva et al., 2015b; Primost et al., 2018) e Nicarágua (Aguirre-Rubí et al., 2019). Os diferentes grupos de organismos que tiveram valores reportados estão sumarizados na Tabela 4. Nesse aspecto, o grupo mais frequentemente estudado foram os peixes ósseos (151 registros) no litoral brasileiro, os quais apresentaram concentrações de Σ HPAs variando entre 0,06 ng.g⁻¹ e 528,1 ng.g⁻¹. , Valores moderados a altos foram também observados em Chondrichthyes, crustáceos e moluscos de diferentes regiões.

Tabela 4: Ocorrência de HPA's na biota na costa oeste do Atlântico Sul.

Grupo	País	Registros	Níveis de Σ HPA (ng.g ⁻¹) Mín - Máx	Referências
Cnidaria	GDM - EUA	10	3,7 - 24,1	(Pie et al., 2015)
Mollusca	Argentina	23	0 – 560	(Commendatore et al., 2015; Oliva et al., 2015b; Primost et al., 2018)
	Brasil	15	19,3 - 499,1	(Lourenço et al., 2015; Ramos et al., 2017a)
	GDM - EUA	13	2,1 - 53,1	(Pie et al., 2015)
	Nicarágua	9	0 - 340	(Aguirre-Rubí et al., 2019)
	Trindade e Tobago	7	113,5 - 613,2	(Balgobin e Ramroop Singh, 2018)
Crustacea	Brasil	14	28,3 – 4427	(Nudi et al., 2010)
Chondrichthyes	GDM - EUA	6	1083,7 - 2203,4	(Cullen et al., 2019)
Actinopterygii	Brasil	151	0,06 - 528,1	(Albergaria-Barbosa et al., 2018, 2017b)
	Colômbia	1	53,1	(Burgos-Núñez et al., 2017)

	GDM - EUA	1	23,7	(Smeltz et al., 2017)
	México	4	1,6 - 102	(Gold-Bouchot et al., 2017)
Aves	Colômbia	1	65,8	(Burgos-Núñez et al., 2017)
	México	4	2400 - 7200	(Vallarino e Rendon von Osten, 2017)

Considerando os valores de ERL e ERM, os registros feitos a partir de amostras de sedimentos e levando em consideração os HPAs reportados por cada estudo, 211 (17,4%) mostraram níveis iguais a zero ou não foram medidos. Por outro lado, níveis baixos de concentração foram reportados através de 964 registros (79,3%), moderados em 39 (3,2%) e altos em 2 (0,2%) distribuídos em todos os países da América Latina, exceto Trindade e Tobago (Figura 4).

A avaliação da qualidade do sedimento determina, com base nas diretrizes do CEQG, a existência de risco ambiental para os organismos marinhos. Nos últimos anos, dados sobre a ocorrência de contaminantes e seus efeitos em organismos aquáticos têm sido usados para desenvolver os valores-guias, os quais têm demonstrado ser ferramentas úteis para avaliar a qualidade de sedimentos estuarinos e marinhos (Long et al., 1995). Nesse sentido, essa ferramenta tem se tornado importante para a proteção e gerenciamento destes ecossistemas. Efeitos relacionados à HPAs estão geralmente ligados ao seu caráter carcinogênico e mutagênicos (Ramos e Garcia, 2007), além de mudanças em enzimas hepáticas que podem causar efeitos subletais na fisiologia, crescimento e desenvolvimento em peixes e crustáceos (Gold-Bouchot et al., 2017; Meador et al., 2006; Nudi et al., 2010), além de alterações comportamentais como diminuição de captura de presas (Torreiro-Melo et al., 2015). Foram observadas também alterações nos mecanismos de defesa e variações nas taxas reprodutivas em moluscos bivalves (Balgobin e

Ramroop Singh, 2018), que são efeitos causados pela bioacumulação de HPAs nos organismos.



Figura 4: Visão geral da contaminação na América Latina de acordo com os valores de ERL e ERM a partir das concentrações reportadas em sedimentos

Os registros que apontaram maior probabilidade de efeitos tóxicos em organismos são representados por alta contaminação ($SQG_q > 1$) e foram observados em 35 pontos, correspondendo a 3% do total analisado. Efeitos ocasionais sobre organismos, relacionados à contaminação moderada ($0,1 < SQG_q < 1$) podem ser observados em 229 registros, abrangendo 18% dos

pontos no território costeiro da América Latina em todos os países analisados, exceto Tridade e Tobago. Níveis baixos de toxicidade representaram 47% (606) ($SQG_q < 0,1$) e o restante, 32% (410), não apresentaram contaminação em sedimentos ($SQG_q = 0$) ou não foram medidos. Considerando esses resultados, a avaliação dos dados de HPAs em sedimentos revelou que existe a possibilidade de efeitos danosos ocasionais e prováveis em ambientes marinhos e costeiros em uma porção considerável do território analisado (68%). Entretanto, esses impactos estão dispersos entre os países, apresentando pontos focais de contaminação no Golfo do México e em áreas do litoral brasileiro e argentino, associados à presença de atividades antrópicas (Almeida et al., 2018; Bet et al., 2015; Burgos-Núñez et al., 2017; Caballero-Gallardo et al., 2015; Commendatore et al., 2012; Dauner et al., 2018; Laitano et al., 2015; Martins et al., 2012, 2018; Moreira et al., 2017; Oliva et al., 2015b; Pinheiro et al., 2017; Ruiz-Fernández et al., 2016; Vallarino e Rendon vonOsten, 2017).

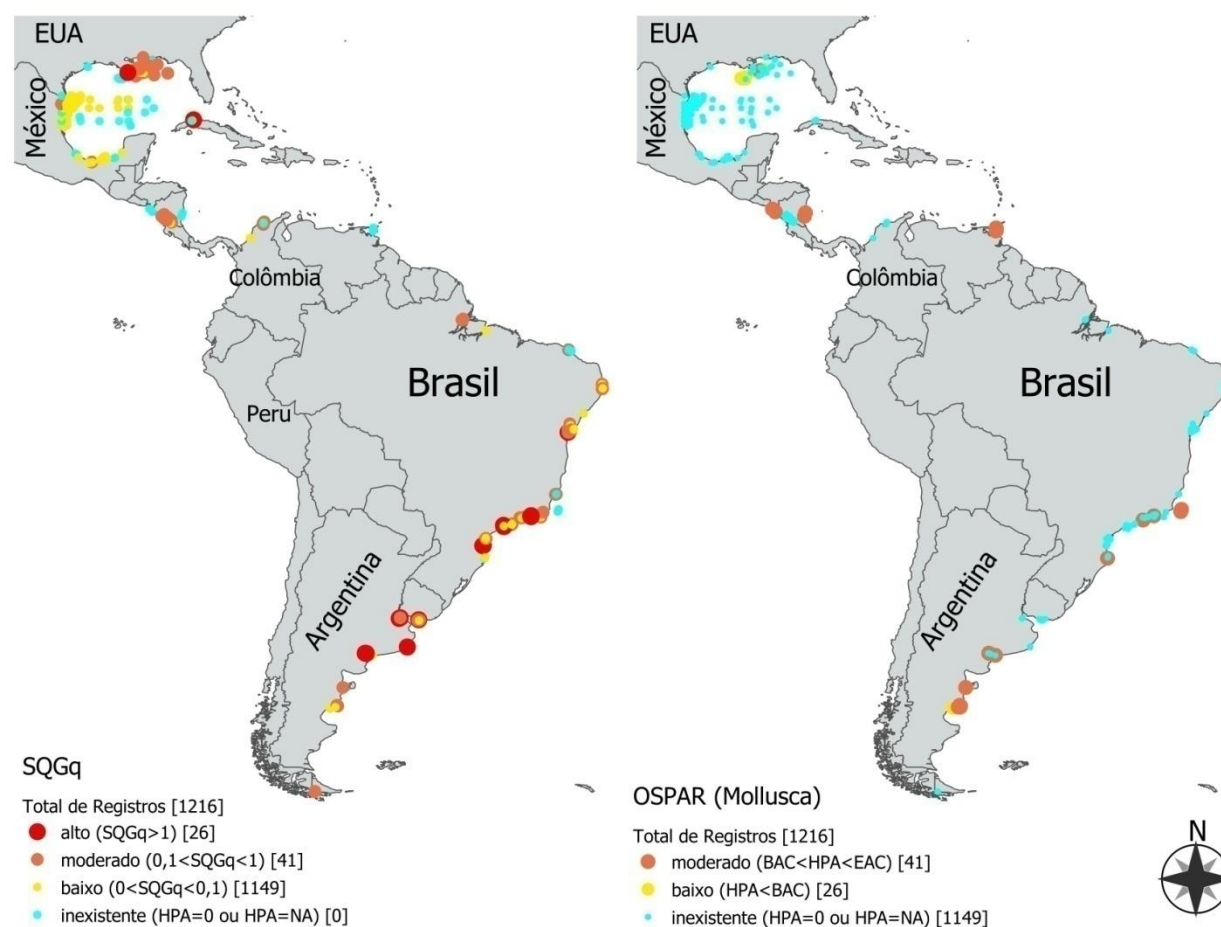


Figura 5: Ocorrência de HPAs na costa latino americana em amostras de sedimento (A) e biota (B) classificados de acordo com os valores-guia estabelecidos pelo *Canadian Environmental Quality Guidelines* e OSPAR para moluscos.

A avaliação para determinar a presença deletéria de HPAs em biota foi realizada de acordo com os critérios dispostos pela OSPAR. Para tanto, exclusivamente moluscos foram considerados, uma vez que os valores-guia foram dispostos apenas para estes organismos (OSPAR Commission, 2000). Além disso, moluscos são reconhecidos mundialmente como excelentes biodiadores de contaminação visto que apresentam comportamento sedentário e são amplamente distribuídos e capazes de acumular contaminantes (Gouveia et al., 2019). Sendo assim, 65 registros de moluscos foram analisados, sendo distribuídos entre os litorais da Argentina, Brasil, Nicarágua e Trindade e Tobago. Níveis abaixo dos

valores de concentrações de avaliação de *background* (BAC) foram encontrados na Argentina (19) e Nicarágua (4) variando entre 0 – 12 ng.g⁻¹ e 0 – 7 ng.g⁻¹, respectivamente (Aguirre-Rubí et al., 2019; Commendatore et al., 2015; Oliva et al., 2015b; Primost et al., 2018). Entretanto, 42 registros foram classificados como moderados, estando acima do BAC e abaixo dos valores de EAC, indicando a presença dos HPAs acima dos valores intrínsecos, porém não apresentando risco imediato aos organismos. Os valores moderados estão distribuídos entre a Argentina (15), Brasil (15), Nicarágua (5) e Trindade e Tobago (7), variando de 10 a 560 ng.g⁻¹ (Aguirre-Rubí et al., 2019; Balgobin e Ramroop Singh, 2018; Commendatore et al., 2015; Lourenço et al., 2015; Oliva et al., 2015b; Primost et al., 2018; Ramos et al., 2017b).

As diretrizes de qualidade de sedimentos, calculadas (SQGq) e baseadas em efeitos (BAC/EAC e ERL/ERM), podem ser usadas como ferramentas para avaliar quimicamente de forma integral os dados e, dessa forma, identificar e priorizar possíveis áreas problemáticas (Long et al., 1995). A discrepância entre os resultados e conclusões apresentados por alguns trabalhos foi avaliada e constatou-se que o uso dos valores de ERL/ERM foi mais recorrente que a utilização do quociente de qualidade ambiental (SQGq) (Egres et al., 2019; Nascimento et al., 2017). O emprego desta forma de análise é defendida por Long et al. (1995), uma vez que seus resultados basearam-se em respostas obtidas a partir de ensaios e suas consequências estimadas em valores percentuais, dessa forma os efeitos ocasionais puderam ser mensurados. As especificidades de cada ferramenta fornecem diferentes formas de avaliação dos dados e as diretrizes de qualidade de sedimentos oriundas da combinação dos resultados de múltiplos métodos têm sido recomendadas para diversas aplicações (USEPA, 1991). Porém, devido à

complexidade dos dados atribuída principalmente ao fato de avaliar, ao mesmo tempo, áreas consideradas amplamente impactadas e outras intocadas, o uso de dois métodos de análise se fez necessário (MacDonald et al., 2004).

4.2 Áreas Marinhas Protegidas sob Ameaça de HPAs

4.2.1 *Visão geral da ocorrência de HPAs em AMPs*

Atualmente são conhecidas aproximadamente 240 mil áreas protegidas designadas e registradas no WDPA no mundo. As áreas marinhas protegidas (AMP), apesar de serem menos numerosas (aproximadamente 17 mil), cobrem mais de 6 milhões de km², representando 7,3% dos oceanos do mundo (UNEP - WCMC and IUCN - WCPA, 2018; UNEP-WCMC et al., 2018). Na América Latina, a porcentagem de cobertura por AMPs alcançou 21,5%, cobrindo 700 mil km² (Protected Planet - UNEP, 2019). De acordo com os resultados obtidos a partir da sobreposição de dados com os polígonos que delimitam as AMPs, foram encontrados 248 registros em sedimento (Figura 6A) e 63 em biota (Figura 6B) para os quais as concentrações de HPAs foram maiores que os limites de quantificação mencionada nos estudos consultados. Um total de 28 registros corresponderam a estudos que avaliaram concentrações de HPAs simultaneamente em sedimento e biota. Os registros obtidos atingiram 35 AMPs diferentes. Esse número indica que pelo menos 14% de todas as AMPs latino americanas se encontram sob a ameaça desse tipo de impacto. Cabe ressaltar que a maioria dos estudos contabilizados nesses registros não foram conduzidos de forma direcionada para avaliar níveis de contaminação dentro de áreas protegida. Portanto, o número de UCs atingidas por esse problema pode ser, e provavelmente será, maior que demonstrado no presente estudo.

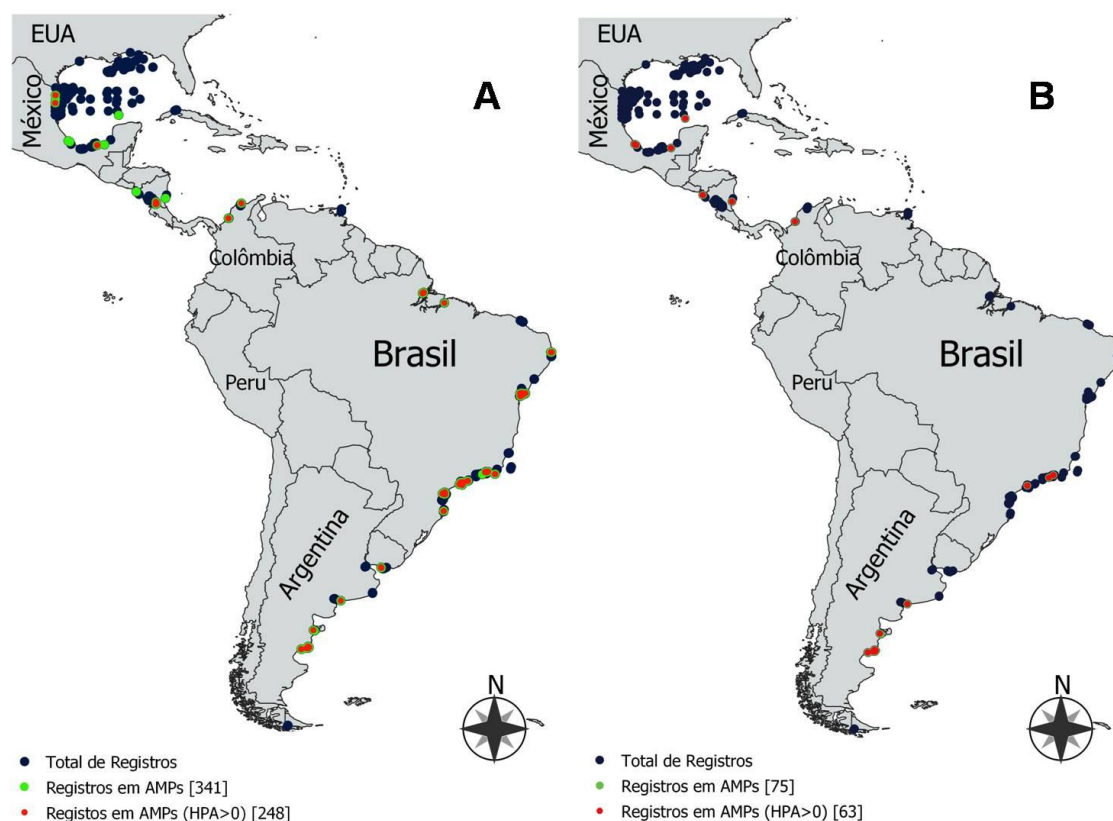


Figura 6: Distribuição dos registros de ocorrência de HPAs em amostras de sedimento (A) e biota (B) dentro e fora dos limites que delimitam Áreas Marinhas Protegidas da América Latina.

4.2.2 Avaliação de Contaminação Ambiental

A fim de avaliar a qualidade dos sedimentos com relação à contaminação por HPAs, foram considerados os SQGs propostos para o Canadá (CEQG), mas usados mundialmente. Na avaliação de contaminação ambiental foi utilizada a faixa de intervalo de probabilidade de efeito baixo / médio (ERL / ERM) para sedimento, posteriormente os valores de SQGq e, por fim, a avaliação da presença de HPAs em moluscos conforme a OSPAR. De acordo com Long et al. (1995), os valores de ERL e ERM devem ser usados como ferramentas de triagem em avaliações ambientais. A partir de comparações diretas das concentrações de HPAs em sedimentos obtidos

do levantamento bibliográfico, os resultados do presente estudo apresentaram baixa probabilidade de efeitos em todas as AMPs identificadas (Figura 7), configurando, portanto, efeitos adversos raramente observados na biota ($[HPA] < ERL$). Segundo Long *et al.* (1995), esse cenário pode ser traduzido em 18,4% dos organismos com incidência de efeitos.



Figura 7: Visão geral dos riscos dentro das AMPs latino americanas de acordo com os valores de ERL e ERM a partir das concentrações em sedimentos.

4.2.3 Distribuição e Avaliação de Risco Ambiental

Para que uma área seja reconhecida como AMP ela deverá obedecer à definição genérica de áreas protegidas da IUCN, que é reconhecida como padrão

global para definir e registrar áreas protegidas, auxiliando na gestão de áreas protegidas e categorias de governança (World Commission on Protected Areas, 2019). Além disso, a criação de processos de políticas internacionais que designam áreas protegidas, que são as zonas regulamentadas por organizações internacionais, como é o caso de Reservas de Biosfera (RB) e sítios Ramsar de Patrimônio Mundial (zonas úmidas de importância internacional) fornecem mais evidências para o crescente compromisso global com a preservação da biodiversidade (Deguignet et al., 2017; Gold-Bouchot et al., 2017; Ventura et al., 2019). Embora essas designações compartilhem o mesmo objetivo geral de conservação e não sejam alinhadas aos objetivos de manejo sustentável, cada uma tem seus próprios propósitos específicos e requisitos de gerenciamento (Deguignet et al., 2017b). No presente estudo, as AMPs foram classificadas de acordo com as categorias da IUCN e, quando necessário, a categorização por organizações internacionais também foi considerada devido à sua relevância estratégica. Além disso, a avaliação de risco ambiental por meio dos SQGq foi conduzida em paralelo à categorização da IUCN de forma a identificar as ameaças relacionadas à toxicidade que podem expor a preservação da biodiversidade. De acordo com os valores do SQGq, de forma geral, houve 46 registros de sedimentos com toxicidade moderada, 202 baixas e 93 inexistentes dentro dos polígonos das AMPs, totalizando 341 registros (Figura 8). Conforme a avaliação utilizando os valores dispostos pela OSPAR, dentro dos polígonos das AMPs foram identificados 34 registros referentes à moluscos. Destes, 22 corresponderam a níveis baixos de concentração não apresentando risco. Por outro lado, 12 registros foram classificados como contaminação moderada, o que indica a presença demasiada de HPAs apresentando riscos prováveis à biota.

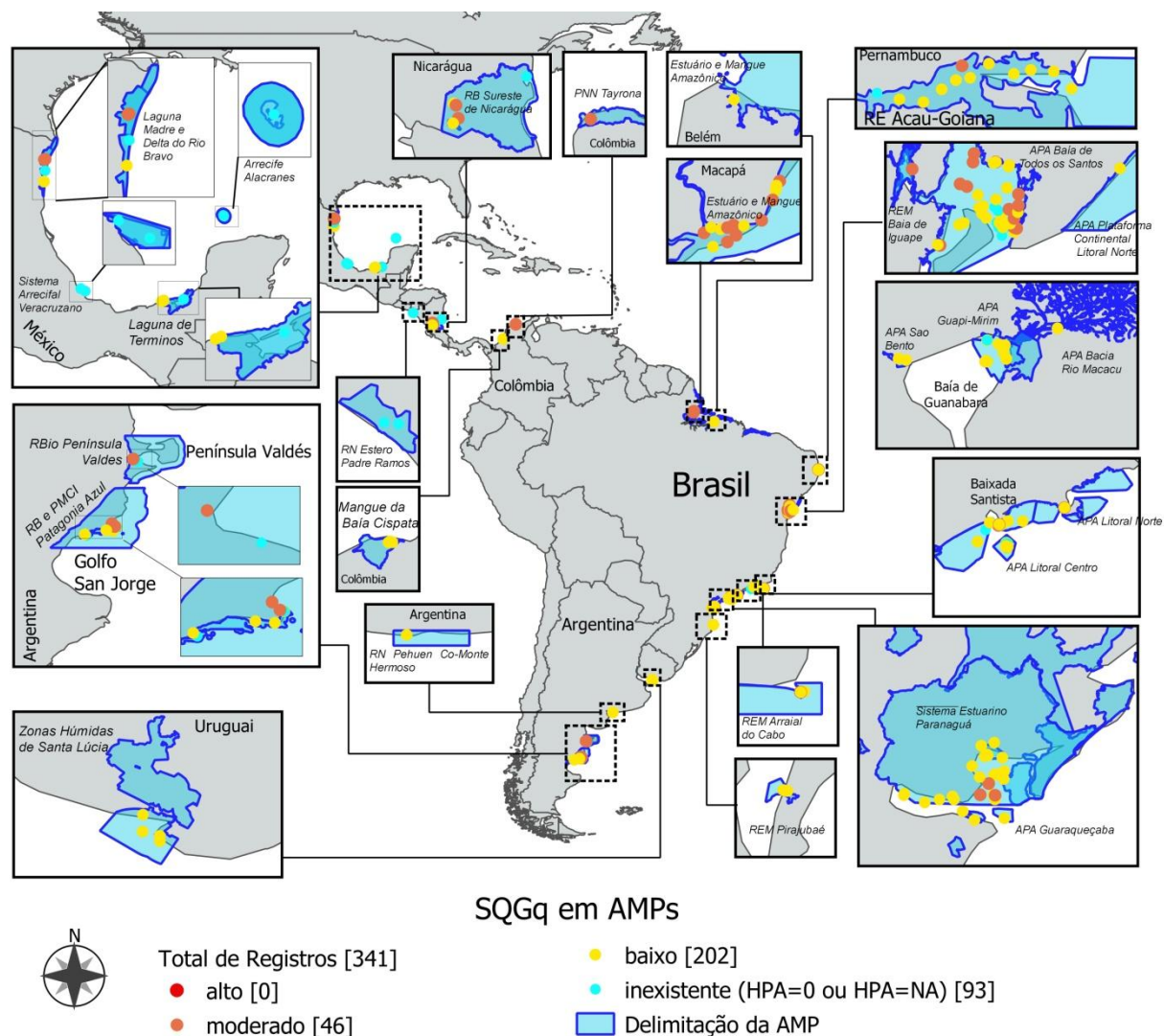


Figura 8: Visão geral das AMPs em sedimentos de acordo com os quocientes dos valores-guia de qualidade de sedimento (SQGq)

A IUCN classifica as unidades de conservação em seis categorias diferentes de acordo com seus objetivos. A categoria Ia sugere que as áreas sejam estritamente reservadas, protegendo a biodiversidade e características geológicas, onde a visitação e recreação são controladas e limitadas. Além de serem áreas cuja alteração da paisagem seja mínima, também é exigido que não tenha uso contínuo de suas terras mesmo que de forma sustentável, a fim de garantir a preservação, sendo, portanto, consideradas extremamente restritas (World Commission on Protected Areas, 2019). No presente estudo, 2 AMPs do Brasil, Estação Ecológica

da Guanabara (4) e Reserva Biológica Estadual De Guaratiba (2) apresentaram no total 6 registros de investigações sobre a ocorrência de HPAs. Os valores registrados na EE da Guanabara apresentaram níveis baixos de contaminação ($SQGq_{\text{médio}} = 0,01$), variando de 82 a 150 ng.g^{-1} (Wagener et al., 2012), indicando sedimento não tóxico (Tabela 5). Já os registros na Reserva de Guaratiba foram apenas para crustáceos (2), sendo iguais a 46 e 54 ng.g^{-1} (Nudi et al., 2010).

Parques Nacionais fazem parte da categoria II da IUCN e são normalmente áreas extensas com o objetivo de contribuir com a preservação de espécies, processos ecológicos e rotas migratórias. Além disso, é permitida a visitação para fins educacionais, culturais e recreativos de forma controlada para não causar uma degradação biológica ou ecológica dos recursos naturais (World Commission on Protected Areas, 2019). A análise mostrou um total de 36 registros em 5 parques nacionais localizados no Brasil (28), Colômbia (2) e México (6). Entre os Parques Nacionais afetados estão Arrecife Alacranes (2), PEM da Laje de Santos (24), PE Xixová-Japuí (4), Sistema Arrecifal Veracruzano (4) e PN Tayrona (2). Níveis altos de concentração foram registrados em 2 amostras de casca de ovos de aves dentro da área do parque dos Alrecife Alacranes no México (Tabela 6 e Figura 9) (Gold-Bouchot et al., 2017; Vallarino e Rendon von Osten, 2017). Os resultados referentes aos níveis em biota mostraram o potencial de bioacumulação e excreção dos HPAs em aves, mais especificamente em indivíduos da família Sternidae, principalmente devido ao fato de se alimentarem de peixes e lulas. Além disso, as aves marinhas geralmente estão no topo da cadeia alimentar, refletindo a quantidade de poluentes presentes nos ecossistemas que habitam (Tunnelle Chapman, 2000; Vallarino e Rendon von Osten, 2017).

Tabela 5: Áreas marinhas protegidas impactadas por HPAs na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN, variações das concentrações de HPAs (medidos em sedimento e biota).

Área Marinha Protegida	País	Registros	Categoria IUCN	Níveis de HPA (ng.g ⁻¹)		Referências
				Sedimento	Biota	
RB e PMCI Patagonia Azul	Argentina	21	NA/NR	0 - 97,7	0 - 70,9	(Commendatore et al., 2015)
RN da Bahia Blanca (PehuenCo-MonteHermoso)		4	IV	5,3	0 - 409,7	(Oliva et al., 2015b)
RBio Península Valdes		2	VI	0 - 270	0 - 560	(Primost et al., 2018)
RN Turística Cabo dos Bahias		2	IV	0 - 19,3	0,27 - 27,2	(Commendatore et al., 2015)
Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu	Colômbia	6	VI	0 - 40,9	53,13 - 65,8	(Burgos-Núñez et al., 2017)
PNN Tayrona		2	II	0,4 - 9,3	NA	(Caballero-Gallardo et al., 2015)
APA Baía De Todos Os Santos	Brasil	51	V	0 - 977,6	NA	(Almeida et al., 2018; Egres et al., 2019; Nascimento et al., 2017)
APA Bacia Do Rio Macacu		4	V	12 - 59	NA	(Wagener et al., 2012)
APA Sao Bento		8	NR	0	NA	(Wagener et al., 2012)
APA Plataforma Continental Do Litoral Norte		1	V	0,88	NA	(Santos et al., 2018)
Estuário e Mangue Amazônico *		15	VI	22,8 - 468,7	NA	(Rodrigues et al., 2018)
APA Marinha Do Litoral Centro		22	NR	0 – 2.023	0,2 - 0,4	(Abessa et al., 2017; Albergaria-Barbosa et al., 2018; Cesar et al., 2014)
APA Marinha Do Litoral Norte		2	NR	43,6 - 164,8	NA	(Pinheiro et al., 2017)
APA Guapi-Mirim		24	V	0	28,3 - 438	(Camargo et al., 2017; Nudi et al., 2010; Wagener et al., 2012)
APA Guaraqueçaba		36	V	0,34 – 1.013,2	NA	(Camargo et al., 2017; Cardoso et al., 2016; Martins et al., 2015, 2012)
RB Sudeste da Mata Atlântica		3	NA	2,9 - 8,3	NA	(Bet et al., 2015; Camargo et al., 2017)
RI Ilha da Cotinga		2	NR	20,1 - 33	NA	(Cardoso et al., 2016)
EE da Guanabara		4	Ia	82 - 150	NA	(Wagener et al., 2012)

PEM Da Laje De Santos	48	II	0 - 132	NA	(Abessa et al., 2017)
PE Xixova-Japui	4	II	1,5 - 85,8	NA	(Abessa et al., 2017)
RBio Estadual De Guaratiba	2	Ia	0	46 - 54	(Nudi et al., 2010)
RE Acau-Goiana	12	VI	0 - 156,4	NA	(Arruda-Santos et al., 2018)
REM Arraial Do Cabo	6	VI	84,2 - 423,3	NA	(Pinheiro et al., 2017)
REM Da Baía De Iguape	1	VI	222,2	NA	(Almeida et al., 2018)
REM Pirajubaé	8	VI	12,8 - 259,3	NA	(Assunção et al., 2017)
<hr/>					
	México				(Centeno-Chalé et al., 2015.; García-Cruz et al., 2018.; Gold-Bouchot et al., 2017; Schifter et al., 2017; Vallarino e Rendon vonOsten, 2017)
Arrecife Alacranes	14	NR/II	0 - 6,4	1,6 – 7.200	
Laguna de Terminos*	4	VI	0,05 - 0,5	4160 – 7.200	(Centeno-Chalé et al., 2015; García-Cruz et al., 2018; Vallarino e Rendon vonOsten, 2017)
Laguna Madre *e Delta do Rio Bravo	4	VI	0 - 6,4	NA	(Schifter et al., 2017)
RB e PN Sistema Arrecifal Veracruzano *	14	NA/II	0 –6,4	1,6 –4.540	(Gold-Bouchot et al., 2017; Schifter et al., 2017)
<hr/>					
RN Estero Padre Ramos	Nicarágua	4	IV	NA	0 - 139 (Aguirre-Rubí et al., 2019)
RB Sureste de Nicarágua		6	NR	157,9 - 167,1	3 - 340 (Aguirre-Rubí et al., 2019; Scheibye et al., 2014)
MN Arquipélago de Solentiname		1	III	42,7	NA (Scheibye et al., 2014)
<hr/>					
Zonas Húmidas de Santa Lúcia	Uruguai	4	VI	213,9 - 310,6	NA (Venturini et al., 2015)

Abreviações: RN = Reserva Natural, RB = Reserva de Biosfera, RBio = Reserva Biológica, RE = Reserva Extrativista, REM = Reserva Extrativista Marinha, RI = Reserva Indígena, EE = Estação Ecológica, MN = Monumento Nacional, APA = Área de Proteção Ambiental, PN = Parque Nacional, PNN = Parque Nacional Natural, PMCI = Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional, PE = Parque Estadual, PEM = Parque Estadual Marinho, NA = Não se Aplica, NR = Não Reportado.

* AMPs que também são sítios Ramsar

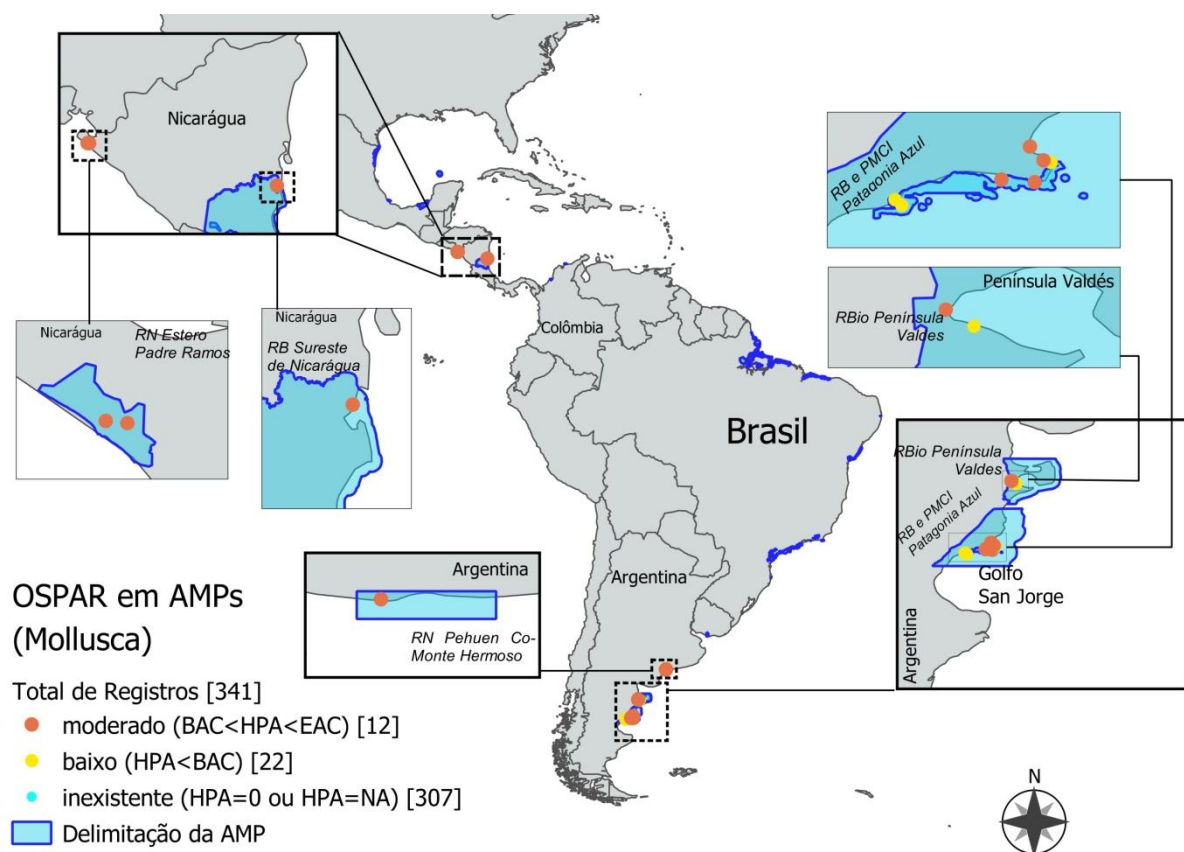


Figura 9: Visão geral da contaminação por HPAs em AMPs em organismos de acordo com os valores-guia publicados pela OSPAR.

Alrrecife Alacranes foi criada no ano 2000 estando localizada nas proximidades da Península de Yucatán no México. Trata-se de uma região com grande relevância científica devido a sua importância com o maior recife de coral do Golfo do México. Por conta disso, o PN Alrrecife Alacranes também foi declarado como parte do Patrimônio Mundial da UNESCO em 2006 e como sítio Ramsar de Patrimonio Mundial em 2008 (Vallarino e Rendon von Osten, 2017; World Commissionon Protected Areas, 2019). A sobreposição de áreas protegidas ocorre, geralmente, quando o mesmo local apresenta várias características importantes e, portanto, são criadas designações específicas para cada uma delas (Deguignet et al., 2017b). As concentrações de HPAs encontradas nessa AMP foram obtidas a partir de amostras coletadas nos anos de 2010 e 2011, respectivamente. Além

disso, Vallarino e Rendon von Osten (2017) não indicaram nenhuma fonte petrogênica de HPAs em ovos de aves, principalmente devido à distancia com o acidente da plataforma *Deepwater Horizon* ocorrido no início de 2010 e teve seus impactos limitados à área próxima ao ponto de derrame, ao norte do Golfo. Portanto, estes resultados são provavelmente conseqüências indiretas decorrentes da alimentação dessas aves (Adhikari et al., 2016). Esse acidente culminou em um dos maiores derrames de óleo dos Estados Unidos em água e atmosfera, tendo seus efeitos ainda presentes atualmente (Allan et al., 2012; Reddy et al., 2012; Vallarino e Rendon von Osten, 2017).

Tabela 6: Principais grupos afetados pela ocorrência de HPAs em áreas marinhas protegidas impactadas na zona costeira da América Latina.

Grupo	País	Área Marinha Protegida	Categoria IUCN	Registros	Níveis de HPA (ng.g ⁻¹)		Referências
					Mín – Máx		
Mollusca	Argentina	RB e PMCI Patagonia Azul	NA/NR	12	0,27 – 70,8	(Commendatore et al., 2015)	
		RN Turística Cabo dos Bahias	IV	2	0,27 – 27,2	(Commendatore et al., 2015)	
		RN da Bahia Blanca (PehuenCo-MonteHermoso)	IV	3	25,9 – 409,7	(Oliva et al., 2015a)	
		RBio Península Valdes	IV	2	0 – 560	(Primost et al., 2018)	
	Nicarágua	RN Estero Padre Ramos	IV	4	0 – 139	(Aguirre-Rubí et al., 2019)	
		RB Sureste de Nicarágua	NR	2	3 – 340		
Crustacea	Brasil	APA Guapi-Mirim	V	6	28,3 – 438	(Nudi et al., 2010)	
		RBio Estadual De Guaratiba	Ia	2	46 – 54		
Actinopterygii	Brasil	Apa Marinha Do Litoral Centro	NR	8	0,2 – 0,4	(Albergaria-Barbosa et al., 2017b)	
	Colômbia	Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu	VI	1	53,2	(Burgos-Núñez et al., 2017)	
	México	RB e PN Sistema Arrecifal Veracruzano*	NA/II	4	1,6 – 102	(Gold-Bouchot et al., 2017)	
Aves	Colômbia	Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu	VI	1	65,8	(Burgos-Núñez et al., 2017)	
	México	RB Arrecife Alacranes*	NA/II	2	2400 - 4540	(Vallarino e Rendon vonOsten, 2017)	
		Laguna de Terminos*	VI	2	4160 - 7200		

Abreviações: RN = Reserva Natural, RB = Reserva de Biosfera, RBio = Reserva Biológica, RE = Reserva Extrativista, REM = Reserva Extrativista Marinha, RI = Reserva Indígena, EE = Estação Ecológica, MN = Monumento Nacional, APA = Área de Proteção Ambiental, PN = Parque Nacional, PNN = Parque Nacional Natural, PMCI = Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional, PE = Parque Estadual, PEM = Parque Estadual Marinho, NA = Não se Aplica, NR = Não Reportado.

* AMPs que também são sítios Ramsar

No litoral sudeste do Brasil foram verificados 28 registros dentro de PN. Destes, 10 foram concentrações iguais a zero e 18 apresentaram valores de baixa contaminação ($SQGq_{\text{médio}} = 0,002$) no interior do PEM da Laje de Santos e PE Xixová-Japuí. No PEM da Laje de Santos as concentrações variaram de 0 a 132ng.g^{-1} (Tabela 5) e foram considerados baixos de acordo como o presente estudo ($SQGq_{\text{médio}} = 0,002$), corroborando com os resultados de Abessa et al.(2017). A Laje de Santos está situada a 42 Km da costa e faz parte do PEM da Laje de Santos, uma área de proteção integral com 5000 hectares criada em 1993, com o objetivo de proteger os ecossistemas marinhos da costa brasileira (São Paulo, 1993). Foi o primeiro parque marinho do Estado de São Paulo e é considerada uma área prioritária para a conservação da biodiversidade de costões rochosos (Brasil, 2002; Fundação Florestal, 2018). Os sedimentos do PEM da Laje de Santos geralmente são reportados com baixas concentrações de contaminantes (Gobbato et al., 2011), porém em amostras recentes foram observados valores mais altos, reportados por Abessa *et al.* (2017). Tal fato foi explicado parcialmente por Gobbato et al. (2011) pelo possível aporte de sedimentos externos, como, por exemplo, disposição de sedimentos dragados ou atividades terrestres. Além disso, segundo Fontes e Castro (2017), o modelo de circulação oceânica próxima a Laje de Santos mostra a região sul do Parque sombreada, sugerindo que esses locais podem acumular partículas finas, facilitando a adsorção de contaminantes sob estas condições. Entretanto, a identificação das fontes de contaminação para Laje de Santos ainda é uma lacuna de conhecimento conforme apontado por Abessa et al. (2017).

No PE Xixová-Japuí houve ao todo 4 registros, reportados como níveis baixos de risco de contaminação no sedimento ($SQGq_{\text{médio}} = 0,002$) e variando entre 1,55 e $85,8\text{ ng.g}^{-1}$. Mesmo que esses níveis estejam abaixo do aceitável indicando ausência

de ameaça por HPAs, a presença destes e de outros contaminantes na região foi explicada pela influência de fatores naturais e antrópicos (Abessa et al., 2017). O plano de manejo do PE Xixová-Japuí foi aprovado em 1998 e reformulado em 2010, colocando em prática a busca de novas estratégias que potencializem as ações positivas, alcançadas ao longo da existência do Parque, e novas diretrizes para enfrentar os atuais problemas (São Paulo, 2010). Na época de sua criação, o parque apresentava influência direta da poluição, tanto na porção terrestre como marinha, agravados por movimentos naturais que contribuem para que resíduos sólidos e a descarga de esgoto doméstico atinjam seus limites. Dessa forma, as novas normas gerais do parque, implementadas na versão criada em 2010, contemplam a proibição de agrotóxicos e lançamento de esgoto clandestino (São Paulo, 2010). Apesar disso, estudos avaliando outros contaminantes, como metais (Lamparelli et al., 2001), indicaram possíveis níveis de contaminação e efeitos negativos em organismos do local, os quais foram atribuídos principalmente à desgarga de esgoto e drenagem urbana (Araujo et al., 2013). Mais além, há evidências de que contaminantes originados de diferentes fontes tendem a ser transportados para essa área por correntes, colocando em risco a biodiversidade do local (São Paulo, 2010).

O PN Tayrona, que pretence ao município de Santa Marta, na Colômbia, apresentou 2 registros de contaminação baixa ($SQGq_{\text{médio}} = 0,003$) e moderada em sedimentos ($SQGq_{\text{médio}} = 0,1$) variando de 0,4 e 9,3 ng.g^{-1} (Tabela 5). A região de Santa Marta compreende uma cidade costeira com alta atividade turística, possuindo atividades portuárias intensas em terminais que movimentam carvão dentro da área urbana. Embora portos carvoeiros estejam localizados ao sul da cidade, o Parque Nacional, que está ao norte, não apresentou influência do entorno (Caballero-Gallardo et al., 2015). O Sistema Arrecifal Veracruzano não apresentou registros de

estudos em sedimentos, mas em amostras de biota foram encontrados 4 registros em peixes ósseos com concentrações variando de $1,6 \text{ ng.g}^{-1}$ a 102 ng.g^{-1} (Tabela 6). Os resultados reportados por Gold-Bouchot et al. (2017) mostraram alterações enzimáticas nos peixes estatisticamente relacionados às concentrações encontradas.

Unidades de categoria III geralmente são menos extensas que os PN onde se concentram um ou mais recursos naturais de importância estratégica. Esses tipos de UC também são conhecidas como Monumentos Nacionais (World Commission on Protected Areas, 2019). O Lago Cocibolca, também chamado de Lago Nicarágua, está inserido na categoria III sendo localizado no país de mesmo nome. Este lago sofre perturbações antrópicas provenientes de atividades agrícolas urbanas do seu entorno (Scheibye et al., 2014). Nessa área, a poluição ambiental é diretamente influenciada pela população que vive nos arredores do lago utilizando suas águas para gerar e manter o crescimento econômico, profundamente relacionado a agricultura, pesca comercial, produção de energia, indústria, transporte e turismo (Calero e Pérez, 2015; Scheibye et al., 2014). Apenas 1 registro com nível baixo de risco ambiental em sedimento ($\text{SQGq} = 0,09$) foi verificado no Arquipélago de Solentiname ($42,72 \text{ ng.g}^{-1}$), localizado dentro do Lago Cocibolca. De fato, estudos realizados na região demonstraram valores de HPAs entre $3,33$ e 230 ng.g^{-1} , os quais estão próximos aos níveis mínimos aceitáveis (Scheibye et al., 2014). O MN do Arquipélago de Solentiname foi criado em 1994 a partir do Projeto de Gestão Ambiental e Desenvolvimento Sustentável da Bacia do Rio San Juan, iniciativa de gerenciamento ambiental que ocorreu juntamente com a Costa Rica (Salvador Montenegro-Guillén, 2003).

As unidades de categoria IV têm como objetivo principal proteger determinadas espécies, habitats ou fragmentos de habitats, desenvolver a educação

pública e apreciação de espécies de forma a proporcionar um meio pelo qual populações residentes possam conviver com a natureza. As áreas protegidas dessa categoria geralmente desempenham um papel em completar lacunas nas estratégias de conservação protegendo espécies-chave e habitats de importância nos ecossistemas. Além disso, são zonas que sofreram modificações substanciais, gerando necessidade de proteção para os fragmentos remanescentes (World Commission on Protected Areas, 2019). Dentro desta categoria, três AMPs apresentaram um total de 10 registros em sedimentos. Essas unidades foram localizadas na Argentina (RN da Bahia Blanca em Pehuen Co-Monte Hermoso e RN Turística Cabo das Bahias) e na Nicarágua (RN Estero Padre Ramos). Além disso, cabe ressaltar que em todas as AMPs dessa categoria houve ao menos um registro de níveis iguais a zero (Aguirre-Rubí et al., 2019; Commendatore et al., 2015; Oliva et al., 2015a). Essa observação é provavelmente resultado da busca pelo estabelecimento de gradientes de contaminação comumente empreendido em estudos de monitoramento químico. A RN da Bahia Blanca em Pehuen Co-Monte Hermoso apresentou apenas 1 registro de contaminação em sedimentos ($SQGq_{\text{médio}} = 0,0004; 5,3 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 5), considerado baixo, e 3 moderados em moluscos ($25 \text{ a } 409 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 6), sendo considerados valores anormais, porém sem risco à biota, de acordo com a OSPAR (Oliva et al., 2015a, 2015b). A região da Bahia Blanca tem se mostrado amplamente vulnerável à poluição proveniente do entorno devido à atividade antrópica intensiva e crescente, como indústrias petroquímicas, dois portos comerciais e um grande adensamento urbano (>350.000 habitantes) (Oliva et al., 2015b), explicando a presença de contaminantes em sedimento e biota. Por outro lado, a RN Turística Cabo das Bahias apresentou um valor baixo de $SQGq$ em sedimento ($SQGq = 0,03$) com concentração igual a $19,26 \text{ ng.g}^{-1}$ (Tabela 5) e 2

registros em moluscos ($0,3 - 27 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 6), que foram considerados baixos, portanto próximos dos valores naturais. Tal situação era esperada devido à pouca atividade antrópica realizada nas proximidades da região (Commendatore et al., 2015). Por fim, a RN Estero Padre Ramos apresentou 4 registros de contaminação em moluscos, variando entre 0 a 139 ng.g^{-1} sendo que, 2 foram classificados como baixos, enquanto os demais foram considerados moderados indicando concentrações anormais, porém com baixa probabilidade de danos à biota. Apesar disso, a área referente a esta Reserva é considerada um local intocado (Aguirre-Rubí et al., 2019) e tem grande importância na conservação da biodiversidade local por incluir regiões de manguezais e praias com desova de tartarugas marinhas (ICAPO, 2019). Criada em 1983, a RN Estero Padre Ramos é considerada um local altamente visitado por turistas, porém, a partir de 2003, essa tendência tem diminuído (CIDEA, 2006).

Dentre as AMPs que apresentaram registros e são classificadas como categoria V estão APA Baía de Todos os Santos (51 registros), APA da Bacia Do Rio Macacu (4 registros), APA Plataforma Continental Do Litoral Norte (1 registros), APA de Guapi-Mirim (24 registros), APA de Guaraqueçaba (36 registros), totalizando 116 observações. Dentre estas áreas de proteção, apenas 9 pontos distribuídos em Guapi-Mirim (3) e Baía de Todos os Santos (6) não apresentaram níveis de contaminação em sedimento (Almeida et al., 2018; Nudi et al., 2010). A APA Baía de Todos os Santos apresentou riscos avaliados em moderados ($n=15$; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,3$) e baixos ($n=30$; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,04$) em sedimentos, indicando possíveis efeitos de toxicidade nos organismos deste local (Almeida et al., 2018; Egres et al., 2019; Nascimento et al., 2017). Esta APA está anexa a uma região cronicamente exposta a atividades industriais petroquímicas e próxima a grandes cidades, em Salvador, na

Bahia. Por ser uma área protegida altamente ocupada, durante sua criação em 1999, diversas zonas distintas foram identificadas: zona de preservação e conservação da vida silvestre, zona de ocupação urbana, zona agropecuária e zona de recomposição (Governo do Estado da Bahia, 1999). O estabelecimento destas áreas teve como objetivo regulamentar o uso do território e seus recursos de forma sustentável, permitindo uma interação equilibrada entre pessoas e natureza, protegendo a paisagem e/ou ecossistemas litorâneos de qualidade ou habitats significativamente importantes como, por exemplo, mangues, formações coralíneas e floresta ombrófila (Governo do Estado da Bahia, 1999; World Commission on Protected Areas, 2019). Estas características fazem parte da definição geral de AMPs da categoria V e, por ser um modelo relativamente flexível, esta categoria pode oferecer opções de conservação onde áreas mais estritamente protegidas não são viáveis (World Commission on Protected Areas, 2019).

O Sistema Estuarino Paranaguá, onde se insere a APA de Guaraqueçaba, é uma região com grande importância ambiental devido à presença de ambientes protegidos e diversos, incluindo 20% do total remanescente da floresta atlântica (Abreu-Mota et al., 2014). A APA de Guaraqueçaba engloba grande parte deste sistema estuarino, contendo algumas áreas classificadas também como Estação Ecológica e sítios de Ramsar, categorias Ia e Ib, respectivamente (Martins et al., 2012; UNEP-WCMC, 2019). Apesar disso, nenhum registro foi verificado no interior dessas unidades. Por outro lado, na APA de Guaraqueçaba, os níveis de contaminação variaram entre moderados (3; $SQG_{\text{médio}} = 0,2$) e baixos (33; $SQG_{\text{médio}} = 0,01$), podendo apresentar riscos ambientais na região. Com base nesses resultados, essa região vem sendo classificada como uma área que está sendo impactada pelas ações antrópicas, como, por exemplo, instalações portuárias,

adensamentos urbanos, atividades industriais e derrames de óleo recentes. Essas características proporcionam a inserção de contaminantes passíveis de produzir toxicidade e efeitos adversos à biota. De acordo com vários estudos realizados na região, esses múltiplos impactos têm prejudicado a qualidade ambiental desse importante sistema estuarino (Camargo et al., 2017; Cardoso et al., 2016; Martins et al., 2015, 2012). Além dos níveis altos de HPAs, outros estudos focando os impactos dentro do Sistema Estuarino indicaram a presença de compostos organoestânicos, como TBT e MBT, caracterizando esta área como uma das mais contaminadas dentre os complexos estuarinos da costa brasileira e os autores atribuíram à presença de dois portos importantes que estão localizados dentro da Baía (Castro et al., 2012).

Ambas as APAs, Guarequeçaba e Baía de Todos os Santos, são consideradas regiões de relevância ambiental para o Brasil, abrigando diferentes ecossistemas como recifes de corais, mangues, ilhas, pântanos de água salgada, rios, riachos de maré, costões rochosos e praias. Ainda que impactos antrópicos estejam associados às atividades desenvolvidas nessas regiões e as análises de qualidade ambiental envolvendo os quocientes de qualidade de sedimento (SQGq) tenham demonstrado risco à biodiversidade do local, essas áreas foram consideradas por alguns autores como intocadas e com baixo risco à biota (Almeida et al., 2018; Martins et al., 2012; Nascimento et al., 2017), contradizendo os resultados obtidos pelo presente estudo.

A área de proteção de Guapi-Mirim, localizada na região nordeste da Baía da Guanabara, apresentou níveis de contaminação baixa ($SQGq_{\text{médio}} = 0,016$) em todos dos registros feitos a partir de amostras de sedimento (21), que variaram entre 0 e 496 ng.g⁻¹. Além destes, houve também 3 registros em crustáceos (28,3 – 438 ng.g⁻¹

¹⁾ (Nudi et al., 2010). A Baía de Guanabara é um sistema estuarino altamente impactado, sujeito a atividades urbanas e industriais intensivas, que incluem instalações de apoio à produção de petróleo (Nudi et al., 2010). A baía abriga o segundo maior complexo industrial do Brasil, uma refinaria de petróleo e muitos terminais de petróleo, dois portos comerciais e está cercada pelo maior assentamento urbano costeiro do país, com mais de 11 milhões de habitantes. Estas atividades contribuem com uma grande descarga de contaminantes, que chegam ao sistema estuarino por meio de chuva, escoamento urbano e deposição atmosférica. De fato, essa região tem sido caracterizada como um dos estuários mais impactados do litoral brasileiro (Camargo et al., 2017; Fistarol et al., 2015; Wagener et al., 2012). Baseado nos registros analisados pelo presente estudo, a presença de HPAs está prioritariamente localizada na região noroeste da Baía da Guanabara, próximo ao porto e refinaria de petróleo (Meniconi, 2002; Wagener et al., 2012). Entretanto, a porção nordeste, onde está estabelecida a APA de Guapa-Mirim, apresentou concentrações significativamente menores, sendo uma das poucas áreas da baía onde não se observa contaminação severa por hidrocarbonetos (Mauad et al., 2015). Essa APA sobrepõe a APA da Bacia Do Rio Macacu, que incorpora todo o rio até sua desembocadura na Baía da Guanabara (IUCN e UNEP-WCMC, 2019). Com 4 registros de contaminação baixa em sedimento ($SQG_{q_{\text{médio}}} = 0,003$), variando de 12 a 59 ng.g^{-1} , a causa predominante da presença de HPAs na APA do Rio Macacu está relacionada a efluentes de esgoto e resíduos industriais (Wagener et al., 2012), porém tais níveis não afetam a biota ($[\text{HPA}] < \text{ERL}$), caracterizando um ambiente não poluído. De qualquer modo, a proximidade dessas unidades de conservação com fontes intensas de contaminação as insere entre regiões potencialmente vulneráveis a impactos químicos.

A APA Plataforma Continental Do Litoral Norte, localizada na porção norte do litoral baiano, apresentou apenas um registro de contaminação em sedimento ($0,88 \text{ ng.g}^{-1}$) classificado como nível baixo de contaminação ($\text{SQGq} = 0,001$) (Santos et al., 2018). Apesar de haver outros pontos próximos, onde registros de contaminação por HPA foram reportados, estes foram localizados fora dos limites da APA. Além disso, estudos realizados na região apresentaram baixas concentrações de HPAs demonstrando riscos ecológicos de médios a baixos devido a algumas concentrações de HPAs específicos estarem acima do limiar de efeito (Santos et al., 2018). Sendo assim, apesar dos valores de SQGq e considerando as fontes de contaminação presentes na região, o modelo de circulação oceânica e as características do sedimento, esta APA parece ser pouco vulnerável a contaminação por substâncias químicas perigosas (Nunes et al., 2003).

Por fim, as unidades que se enquadram na categoria VI costumam apresentar grandes extensões, com a maior parte da área em uma condição natural. Geralmente uma porção dessas AMPs está sob manejo sustentável de recursos naturais de forma que seu uso promova benefícios sociais e econômicos para as comunidades locais de forma compatível com a conservação da natureza (World Commission on Protected Areas, 2019). Por esse motivo, são geralmente denominadas como Reservas Extrativistas (RE). De acordo com o levantamento, 60 registros foram realizados com base em amostras de sedimentos e biota dentro de 9 AMPs pertencentes a essa categoria: Estuário e Mangue Amazônico ($22,8 - 468,7 \text{ ng.g}^{-1}$), Zonas Úmidas de Santa Lúcia ($213,9 - 310,6 \text{ ng.g}^{-1}$), Laguna de Terminos ($0,05 - 0,5 \text{ ng.g}^{-1}$), Laguna Madre e Delta do Rio Bravo ($0 - 6,4 \text{ ng.g}^{-1}$), Mangue da Baía da Cispatá e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu ($0 - 40,97 \text{ ng.g}^{-1}$), RE Acau-Goiana ($0 - 156,4 \text{ ng.g}^{-1}$), REM Arraial Do Cabo ($84,2 - 423,2$

ng.g⁻¹), REM Da Baía De Iguaçu (222,2 ng.g⁻¹), REM Pirajubaé (12,8 - 259,3 ng.g⁻¹). Com exceção da RE da Baía de Iguaçu, todas apresentaram pelo menos um registro com nível baixo de contaminação. Isso pode ser atribuído às atividades referentes ao uso sustentável permitido dentro de AMPs dessa categoria, ainda que a ênfase seja na proteção dos ecossistemas naturais e processos ecológicos (World Commission on Protected Areas, 2019). De acordo com os SQGq, a área de Estuário e Mangue Amazônico apresentou níveis moderados (8; SQGq_{médio} = 0,1) e baixos (7; SQGq = 0,07) indicando que existe um grau de toxicidade e contaminação em sedimentos que podem causar efeitos adversos à biota. Nos últimos 100 anos foi analisado o perfil sedimentar na região amazônica e o padrão observado de aumento da concentração de HPAs após os anos 60 provavelmente está relacionado à intensificação dos incêndios florestais causados pela implantação de fazendas de gado em grande escala (Neves et al., 2018; Rodrigues et al., 2018). Vale ressaltar que a região do Estuário e Mangue Amazônico está classificada como um sítio Ramsar, sendo implementada recentemente, em 2018 (World Commission on Protected Areas, 2019). Similarmente, as Zonas Úmidas de Santa Lúcia, localizadas no Uruguai, apresentaram valores baixos de contaminação em sedimento (SQGq_{médio} = 0,021). Entretanto, a proximidade com a refinaria de petróleo, o porto de Montevideo e com a área de despejo de sedimentos dragados do porto torna a região passível de um maior acúmulo de HPAs. Portanto, a eficácia dessa AMP pode estar comprometida devido a grande proximidade às fontes poluentes (Venturini et al., 2015). Adicionalmente, a Laguna de Terminos e a Laguna Madre, juntamente com o Delta do Rio Bravo, localizados no Golfo do México apresentaram 2 pontos com níveis de contaminação moderada (SQGq_{médio} = 0,1) e baixos (SQGq_{médio} = 0,02) indicando que o sedimento pode vir a causar toxicidade

ocasionalmente. Na Colômbia a única unidade afetada dentro da categoria VI foi o Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu. Nessa região, as concentrações variaram de 0 a 40,97ng.g⁻¹ (Tabela 5). Esta área apresenta agricultura intensiva e pesca comercial presentes e atuantes, além de turismo crescente, justificando a presença de HPAs no sedimento, sendo sua presença classificada como baixa em 4 registros ($SQGq_{\text{médio}} = 0,03$). Além disso, ainda que haja a presença de contaminantes em sedimentos, tais valores estão abaixo dos encontrados em outras áreas poluídas na mesma região (Burgos-Núñez et al., 2017). Na reserva Pirajubaé, que incorpora o Rio Tavares e está localizado na ilha de Santa Catarina, os níveis de contaminação foram considerados baixos ($SQGq_{\text{médio}} = 0,009$) e também não demonstraram ser uma ameaça para os organismos. Embora não seja considerado altamente poluído, os mangues parecem estar afetados pelas atividades antrópicas do entorno (Assunção et al., 2017). Com apenas 1 registro com contaminação moderada ($SQGq = 0,3$) observado dentro dos limites da REM da Baía de Iguape, Almeida et al. (2018) constatou que os sedimentos dessa região apresentam contaminação baixa ou moderada. Localizada nas proximidades da Baía de Todos os Santos, esta unidade sofre com a ocupação do entorno, e mesmo que seus níveis de contaminação estejam baixos, podem apresentar riscos à biota principalmente devido a composição dos HPAs encontrados na região (Almeida et al., 2018). A REM Acaú-Goiana compreende o estuário Goiana, que engloba algumas pequenas aldeias de pescadores, e a economia local baseia-se principalmente na pesca tradicional de moluscos, crustáceos e peixes (Arruda-Santos et al., 2018). Os níveis de toxicidade nessa reserva foram considerados moderados (n=1; $SQGq_{\text{médio}} = 0,1$) e baixos (n=10; $SQGq_{\text{médio}} = 0,02$) sendo explicada sua distribuição no sedimento por meio da

disposição de matéria orgânica ao longo da Reserva. A presença de motores de combustão (Barcos, carros e caminhões) e queima de cana-de-açúcar nas imediações da reserva contribuem com a contaminação do local (Arruda-Santos et al., 2018), o que pode causar efeitos prováveis na biota, mesmo que em baixas concentrações ($0,3 - 156 \text{ ng.g}^{-1}$) (Tabela 5). A região de Arraial do Cabo, localizada em uma área relativamente intocada na região dos lagos do estado do Rio de Janeiro, cresceu em importância devido às atividades relacionadas à indústria do petróleo. Valores moderados de contaminação (3; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,2$) e baixos (3; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,08$) foram identificados na REM Arraial Do Cabo por Pinheiro et al. (2017), sendo atribuídos à exploração e produção *offshore* da indústria de óleo e gás, ainda que em menor escala. A presença de HPAs nas reservas Acaú-Goiana, Arraial Do Cabo, Baía De Iguape e Pirajubaé pode ser explicada, também, como sendo causas de poluição próxima aliada à granulometria local e concentração de matéria orgânica que favorece sua permanência no sedimento (Arruda-Santos et al., 2018; Assunção et al., 2017; Neves et al., 2018; Pinheiro et al., 2017; Rodrigues et al., 2018).

As AMPs APA Marinha do Litoral Centro e Norte, APA São Bento, RBio Península Valdes, RI Ilha da Cotinha, PMCI Patagonia Azul e RB Sudeste da Mata Atlântica não tiveram categorias atribuídas conforme classificação da IUCN tendo sido “Não Reportado” ou “Não se Aplica”. Essas situações ocorrem quando o provedor de dados não fornece informações relacionadas ou quando o provedor de dados declara que as Categorias de Gerenciamento da IUCN não são aplicáveis a um tipo de designação específica.

As APAs Marinhas do Litoral Norte e Centro, ambas criadas em 2008, estão localizadas no litoral do Estado de São Paulo e abrangem, juntas, 13 municípios.

Foram estabelecidas com a finalidade de proteger, garantir e disciplinar o uso racional dos recursos ambientais da região, inclusive suas águas, bem como ordenar o turismo recreativo, as atividades de pesquisa e pesca, e promover o desenvolvimento sustentável da região (São Paulo, 2008a, 2008b). No presente estudo, foram identificados 2 registros de contaminação moderada ($SQGq_{\text{médio}} = 0,1$) e 23 baixas ($SQGq_{\text{médio}} = 0,02$) na APA Marinha do Litoral Centro. As concentrações encontradas para esta APA variaram de zero a 2023 ng.g^{-1} . De acordo com Cesar et al. (2014), as áreas estudadas apresentam alterações significativas principalmente devido ao fato de serem locais de descarte de material dragado e, embora a contaminação tenha sido classificada como baixa em grande parte dos registros, foram detectados efeitos biológicos relacionados a compostos orgânicos. Além disso, conforme ocorre com o PE Xixová Japuí, disposto previamente, a combinação de fatores naturais e contaminantes antrópicos tem causado toxicidade de sedimentos nessa região. Já na APA Marinha do Litoral Norte, apenas 1 registro de contaminação moderada ($SQGq = 0,2$) e 1 baixa ($SQGq = 0,04$), variando de 43 a 164 ng.g^{-1} foram observados. Segundo os estudos consultados, esses valores são produtos de aportes resultantes de operações portuárias e lançamento de esgoto na região, representando um risco para a biodiversidade local (Pinheiro et al., 2017). A APA São Bento, localizada nas adjacências da Baía da Guanabara, criada em 1997 (IUCN and UNEP-WCMC, 2019b), apresentou 6 registros considerados baixos ($SQGq_{\text{médio}} = 0,03$), que variaram de 0 a 639 ng.g^{-1} . As maiores concentrações de HPAs em sedimento foram justificadas devido à sazonalidade, onde no inverno as chuvas são mais escassas e, portanto, é esperado que o acúmulo de contaminantes seja maior nesse período (Wagener et al., 2012).

A Península Valdés, localizada na parte central da Argentina, foi classificada inicialmente como Reserva Natural Turística em 1983. Posteriormente recebeu o título de Patrimônio Mundial em 1999, sendo classificada como sítio de Ramsar em 2012 e, finalmente, Reserva de Biosfera pela UNESCO em 2014 (UNEP - WCMC and IUCN - WCPA, 2018). Apesar de ser uma área de importância para a biodiversidade, o turismo nessa região é altamente incentivado (UNESCO, 2018). Nessa área, foram registradas concentrações de HPAs em sedimentos iguais a 270 ng.g^{-1} , tendo sido considerada como contaminação moderada ($\text{SQGq} = 0,8$). Além disso, amostras de gastrópodes indicaram presença de HPAs nos organismos (560 ng.g^{-1}), sendo classificados como níveis moderados de acordo com a OSPAR. Estudos realizados na região têm alertado para o risco relacionados ao consumo de recursos alimentares aquáticos sem um monitoramento adequado (Primost et al., 2018). A Reserva Indígena Ilha da Cotinga, localizada ao Sul no complexo estuarino de Paranaguá, apresentou 2 registros de contaminação baixa, 20 e 33 ng.g^{-1} ($\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,002$). Estudos na região indicaram a origem dos HPAs na Ilha da Cotinga sendo proveniente de queima de biomassa e carvão, potencializando a permanência desses HPAs no sedimento principalmente devido a redução do fluxo de corrente, que auxilia na deposição de sedimentos em suspensão (Cardoso et al., 2016).

Criada em 1999, a RB Sudeste da Mata Atlântica engloba fragmentos de importância para a biodiversidade como, por exemplo, formações florestais, brejos de altitude e ecossistemas associados tais quais campos de altitude, restingas e manguezais (CNRBMA, 2002). Os registros encontrados dentro dos limites dessa área protegida indicaram baixa contaminação do sedimento ($\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,003$; $3 - 8 \text{ ng.g}^{-1}$), assegurando, dessa forma, seu uso como ferramenta de conservação. A

RB e PMCI Patagonia Azul está localizada no sul da Argentina e foi criada em 2015 (IUCN, 2019). A reserva abrange uma área costeira com a maior biodiversidade da costa e inclui também importantes locais de reprodução, alimentação e migração de diferentes espécies de aves e mamíferos (UNESCO, 2019). Além disso, dentre as atividades realizadas na reserva estão estabelecimentos rurais dedicados a criação de ovinos, pesca, turismo, extração de algas e cultivo em pequena e média escala de bivalves (UNESCO, 2019). Os valores reportados para esta reserva variaram entre 0 e 98 ng.g⁻¹ (Tabela 5) sendo classificados no presente estudo como baixos (n=8; SQGq_{médio} = 0,03) e moderados (n=2; SQGq_{médio} = 0,4), indicando que existe probabilidade ocasional de efeitos relacionados à toxicidade do sedimento em 2 pontos. As amostras de moluscos indicaram valores anormais, de acordo com a OSPAR, em 6 registros feitos, e que variaram de 0 a 71 ng.g⁻¹ (Commendatore et al., 2015) (Tabela 6), enquanto o restante, 15 registros, indicou valores próximos aos valores de *background*, ou seja, valores inerentes ao meio. Outros contaminantes também foram estudados nessa reserva por Commendatore et al.(2015) que demonstraram baixos níveis de contaminação, em comparação com outros locais em todo o mundo, exceto para compostos Butilestanhos, que mostraram concentração moderada associada a fontes locais. Apesar disso, é importante ressaltar que a presença de diferentes substâncias perigosas no ambiente pode causar efeitos adversos combinados sobre organismos ou mesmo em populações (Abessa et al., 2017; OSPAR Commission, 2010b). Portanto, as concentrações de um contaminante no ambiente marinho abaixo dos valores de critérios de avaliação ecotoxicológicos (EAC) não garantem necessariamente uma situação segura (OSPAR Commission, 2000).

Zonas regulamentadas por organizações internacionais (RB e sítios Ramsar) apresentaram níveis de contaminação moderada em 18 dos 75 registros em sedimentos ($SQGq_{\text{médio}} = 0,16$) e baixa em 26 ($SQGq_{\text{médio}} = 0,04$). O restante, 31 registros, não apresentaram concentrações de HPAs ou não foram medidos. Já em biota, 65 pontos foram investigados para a ocorrência de HPAs e variaram entre 0 e 7200 ng.g^{-1} (Tabela 6). De acordo com os valores dispostos pela OSPAR, valores moderados (7) e baixos (16) foram identificados em moluscos na RB Sureste de Nicarágua e RB e PMCI Patagonia Azul. Os valores encontrados variaram entre zero e 7200 ng.g^{-1} em grupos como moluscos, peixes ósseos e aves (casca de ovos).

Os sítios de Ramsar representam áreas que atendem aos requisitos de acordo com critérios que levam em consideração tipos de terras úmidas, espécies e comunidades importantes. Ao todo, foram verificados 45 registros dentro de 4 sítios Ramsar, dentre os quais 27 apresentaram níveis de contaminação que variaram de 0,05 a 469 ng.g^{-1} . Entre eles estão Estuário e Mangue Amazônico, Laguna de Terminos, Laguna Madre e Delta do Rio Bravo e Sistema Arrecifal Veracruzano. A sobreposição de AMPs com zonas internacionalmente diplomadas pode ser benéfica se houver estrutura legal de proteção adicional conferida através de cada designação. No entanto, também pode incorporar o risco de objetivos conflitantes de gerenciamento ou estruturas de governança, com potenciais impactos negativos sobre a administração, ou sobre pessoas locais que dependem dos recursos da área (Barquet, 2015; Deguignet et al., 2017b) .

Criadas pela UNESCO, as Reservas da Biosfera são reconhecidas como um modelo, adotado internacionalmente, de gestão integrada, participativa e sustentável dos recursos naturais (Ministério do Meio Ambiente, 2000). As reservas estiveram presentes em 4 países, sendo elas RB Patagonia Azul, na Argentina, RB Sureste de

Nicarágua, RB Sudeste da Mata Atlântica, no Brasil, RB Sistema Arrecifal Veracruzano, no México. Com variações entre 3 ng.g^{-1} e 167 ng.g^{-1} , as Reservas da Biosfera apresentam níveis baixos (13; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 0,03$) e moderados (4; $\text{SQGq}_{\text{médio}} = 4$) de contaminação podendo produzir risco ambiental ocasionalmente, colocando em ameaça seu uso como instrumentos de conservação.

A sobreposição dos pontos a partir da matriz de dados forneceu uma interpretação ampla sobre a presença de HPAs nas AMPs de zona costeira da América Latina e Caribe, permitindo visualizar com maior exatidão a ocorrência e distribuição desses compostos nos compartimentos ambientais analisados. A avaliação dos níveis de contaminação em sedimento e biota através dos valores-guia estabelecidos pelo CEQG e OSPAR permitiram identificar pontos onde a biota está potencialmente ameaçada, além de reforçar a necessidade de planos de manejo mais eficientes para algumas AMPs. Os pontos focais de contaminação em sedimentos estão nos registros de SQGq moderados (46), representando 13% de todos os pontos dentro das AMPs. Esses registros mais graves foram observados em AMPs da Argentina, Colômbia, México, Nicarágua e, em sua maior parte, do Brasil. Ao mesmo tempo, o Brasil detém a maior quantidade de pontos de baixa contaminação (174). Isso pode ser explicado pela representatividade alta na matriz de dados (68%). Considerando os pontos onde não há ameaças à biodiversidade, todos os países tiveram ao menos uma observação de contaminação baixa dentro de AMPs.

Com relação à presença de HPAs na biota, diversas matrizes biológicas foram utilizadas para as análises, sendo indicadas como potencial bioindicadores de contaminação (Aguirre-Rubí et al., 2019; Nudi et al., 2010; Oliva et al., 2015a; Pie et al., 2015; Primost et al., 2018; Vallarino e Rendon vonOsten, 2017). Entre essas

matrizes, o único registro que apresentou níveis altos de HPAs foi realizado com base em análises de cascas de ovos de aves marinhas, no México. Essa observação ressalta a importância dos processos de biomagnificação e bioacumulação para organismos pertencentes a níveis tróficos elevados. Tais resultados devem, portanto, considerar os hábitos alimentares dos seres humanos que consomem recursos alimentares obtidos no interior de áreas contaminadas (Singh e Agarwal, 2018). Além disso, é importante ressaltar que, dentre todos os registros, apenas 21% (259) contaram com amostragem contendo algum organismo. A utilização de espécies bioindicadores para HPAs ainda é pouco explorada, uma vez que os mecanismos de ação sobre alguns organismos não são integralmente compreendidos (Vallarino e Rendon von Osten, 2017). Por isso, a investigação de HPAs em moluscos bivalves costuma ser mais usual e altamente aplicada por um grande número de estudos (Aguirre-Rubí et al., 2019; Balgobin e Ramroop Singh, 2018; Baumard et al., 1998; Commendatore et al., 2015; Oliva et al., 2015a; Primost et al., 2018; Ramos et al., 2017).

4.2.4 Identificação das Fontes

A distribuição relativa dos diferentes HPAs fornece informações importantes sobre as diversas fontes possíveis de HPAs em amostras ambientais (Bet et al., 2015; Yang et al., 2013). Para a identificação das fontes, diversos índices diagnósticos foram empregados no presente estudo como indicadores das fontes potenciais de HPAs. Essa abordagem tem sido frequentemente aplicada para distinguir entre origens, pirolíticas e petrogênicas ou mais específicas como combustão de matéria orgânica, combustão de combustíveis fósseis e fontes naturais (Cardoso et al., 2016; Martins et al., 2012; Pinheiro et al., 2017).

HPAs de origem pirogênica foram os mais frequentemente encontrados em registros obtidos no interior de 19 AMPs das categorias II, IV, V e VI (Tabela 7). As áreas protegidas que estão ameaçadas por hidrocarbonetos provenientes de queima são Plataforma Continental Do Litoral Norte, Estuário e Mangue Amazônico, APA Guaraqueçaba, RB Sudeste da Mata Atlântica e REM Arraial do Cabo. A combustão de biomassa, tais como madeira e vegetação, foram as principais fontes encontradas na Plataforma Continental Do Litoral Norte, Estuário e Mangue Amazônico e RB Sudeste da Mata Atlântica (Bet et al., 2015; Neves et al., 2018; Rodrigues et al., 2018; Santos et al., 2018), corroborando com os resultados do presente estudo. Por outro lado, para a APA Guaraqueçaba, estudos indicaram fontes pirogênicas provenientes da queima de combustíveis como a principal fonte poluidora (Camargo et al., 2017; Martins et al., 2012). Nessa área, resultados obtidos pelas razões diagnósticas mostraram queima de combustíveis apenas para a $\text{IncdP}/(\text{IncdP}+\text{BgHiP})$ enquanto $\text{Flr}/(\text{Flr}+\text{Pir})$ revelou combustão de matéria orgânica. Na REM Arraial do Cabo, Pinheiro et al.(2017) apontou fontes mistas tais como hidrocarbonetos petrogênicos e pirolíticos, e a entrada de compostos biogênicos, indicando a influência das atividades portuárias e de fontes urbanas, industriais e atmosféricas como as principais causas poluidoras. No presente estudo também foram encontradas fontes mistas (Tabela 7), incluindo petrogênicas, pirogênicas, incluindo queima de biomassa. Contudo, considerando todos os resultados analisados para essa AMP, a fonte pirolítica foi a mais frequentemente encontrada. Os resultados gerados por estas razões diagnósticas corroboram com os resultados apresentados pelo autor.

A origem petrogênica foi identificada em 12 AMPs nas categorias II, III, IV, V e VI, porém aquelas que demonstraram esse tipo de origem de forma predominante

foram a APA Marinha Do Litoral Centro, RB Sureste de Nicarágua e MN Arquipélago de Solentiname. As principais fontes da RB Sureste de Nicarágua e MN Arquipélago de Solentiname, de acordo com Scheibye et al. (2014) foram determinadas como de origem petrogênica e pirogênica difusa, bem como o perileno produzido diageneticamente. Os resultados observados sugerem origem petrogênica considerando as razões $\Sigma\text{BPM}/\Sigma\text{APM}$, Fl/Pir e $\text{Ant}/(\text{Fen}+\text{Ant})$. Entretanto, quando usadas as razões Fen/Ant , $\text{Per}/\Sigma\text{BPM}$, $\text{Flr}/(\text{Flr}+\text{Pir})$ e $\text{IncdP}/(\text{IncdP}+\text{BghiP})$ os resultados sugerem respectivamente fontes pirolíticas, combustão mista de biomassa e combustíveis (Tabela 7). Porém, devido à maior frequência dentre as várias razões diagnósticas aplicadas, essa AMP apresentou fontes prioritárias do tipo petrogênica.

As 10 AMPs que apresentaram simultaneamente origem perotrogênica e pirolítica foram RB e PMCI Patagonia Azul, RBio Península Valdes, RN Turística Cabo dos Bahias, PNN Tayrona, APA Baía De Todos Os Santos, APA Marinha Do Litoral Norte, RE Acau-Goiana, REM Da Baía De Iguape, Laguna de Terminos e Laguna Madre e Delta do Rio Bravo. As fontes identificadas na RB e PMCI Patagonia Azul e RN Turística Cabo dos Bahias corroboraram com aquelas reportadas originalmente pelos autores (Commendatore et al., 2015). A RBio Península Valdes está localizada nas proximidades de um porto com alta atividade marítima e industrial onde anteriormente foram relatados níveis significativos de contaminação por hidrocarbonetos e Tributilestanho (Primost et al., 2018). O PNN Tayrona apresentou fontes petrogênicas e pirolíticas, as quais podem ser explicadas pela proximidade dessa AMP com terminais portuários e marítimos além de mineradoras de carvão (Caballero-Gallardo et al., 2015), conforme sugerido no estudo original. Almeida et al.(2018) indicaram que as fontes de HPAs para APA

Baía de Todos os Santos são de processos pirogênicos, como queima de combustível fóssil, biomassa e carvão. Enquanto isso, os resultados dispostos na Tabela 7 designaram as principais fontes sendo petrogênica e pirolítica. Os cálculos $Flr/(Flr+Pir)$ e $IncP/(IncP+BghiP)$ sugerem que os resultados do presente estudo e os obtidos por Almeida *et al.* (2018) sejam concordantes, uma vez que o estudo não fez uso das mesmas razões utilizadas neste trabalho. Para APA Marinha Do Litoral Norte, Pinheiro *et al.* (2017) identificaram apenas fontes petrogênicas embora as razões calculadas no presente estudo, tais quais $\Sigma BPM/\Sigma APM$, Fen/Ant e $IncP/(IncP+BghiP)$ tenham indicado aporte pirolíticos. As fontes pirolíticas responsáveis pela presença de HPAs na RE Acau-Goiana foram atribuídas pelos autores a motores de combustão e queima de cana-de-açúcar. Por outro lado, nessa região os escoamentos urbanos e de áreas de aquicultura, além de óleo de motores de embarcações contribuíram também com fontes petrogênicas (Arruda-Santos *et al.*, 2018). A REM Da Baía De Iguaçu apresentou fontes pirolíticas e petrogênicas que foram atribuídas a atividades de uma refinaria, de um terminal e de áreas de produção de petróleo e gás nas imediações (Almeida *et al.*, 2018). Essas observações corroboraram grande parte com os resultados do presente estudo provavelmente em virtude do uso de razões diagnósticas diferentes das do autor,

A Laguna Madre e Delta do Rio Bravo foi a única AMP que apresentou fontes mistas, entre elas, pirolítica, petrogênica e queima de combustíveis. A origem petrogênica da Laguna Madre e Delta do Rio Bravo pode ser explicada em virtude da alta densidade de exudações identificados na região do Golfo do México. Outras fontes potenciais, como descargas por atividades de navegação e deposição atmosférica podem ser as responsáveis pela presença de HPAs provenientes de queima de combustíveis (Schifter *et al.*, 2017). O Manguê da Baía Cispatá

(Colômbia) foi a única AMP que apresentou, combustão de matéria orgânica, o que poderia ser atribuído a proximidade com o Porto de Coveñas (Burgos-Núñez et al., 2017). Apesar de o autor ter classificado a origem principal como petrogênica, foi constatado que, além do uso de razões diagnósticas divergentes com o presente estudo, um dos pontos amostrados não pertence a AMP e, portanto, não contribuiu com a seleção das principais fontes.

Embora a maioria dos HPAs esteja relacionada a fontes antrópicas, o perileno, um HPA associado a fontes naturais de matéria orgânica, é derivado de processos diagenéticos (Martins et al., 2012; Silliman et al., 1998; Wilcke et al., 2014). A ocorrência deste HPA nas AMPs da América Latina indicou que 10 AMPs podem estar sob influência de fontes naturais ($Per/\Sigma BPM > 0,1$; Tabela 7), principalmente devido ao fato de que a drenagem de matéria orgânica pode ser transportada por rios até estuários como é o caso da APA de Guaraqueçaba (Martins et al., 2012; Readman et al., 2002). Nesse aspecto, a principal causa atribuída a presença de perileno na REM Arraial do Cabo foi o resultado do metabolismo de algas e bactérias (Pinheiro et al., 2017). A diagênese é uma importante fonte de perileno em ambientes tropicais e acredita-se que seja produzido biologicamente a partir de pigmentos de fungos, insetos e organismos marinhos principalmente em condições anaeróbicas em sedimentos subaquáticos (Wilcke, 2000). Porém, em um contexto diferente das zonas costeiras, como é o caso do Lago Ontario no Canadá, esse cenário pode redefinir a principal fonte de perileno como sendo a matéria orgânica terrestre, particularmente a turfa, que é transportada pelos rios e é abundante nas florestas e manguezais (Silliman et al., 1998). A origem do perileno a partir de matéria orgânica e florestas também foi observada por Commendatore et al. (2015) na zona costeira da Patagonia, na

Argentina, porém devido às proporções com os HPAs de baixo peso molecular ($\text{Per}/\Sigma\text{BPM}$) a principal fonte foi a pirolítica. Nesse sentido, alguns autores apontaram divergências nos resultados de diferentes razões diagnósticas, expondo a necessidade de utilizar estas ferramentas de forma cautelosa (Cardoso et al., 2016; Commendatore et al., 2015; Martins et al., 2012; Schifter et al., 2017).

Não foi possível calcular as razões diagnósticas para a RN da Bahia Blanca (Pehuen Co-Monte Hermoso), APA Bacia Do Rio Macacu, São Bento, Guapi-Mirim, RI Ilha da Cotinga, EE da Guanabara, PEM Da Laje De Santos, PE Xixova-Japui, RBio Estadual De Guaratiba, REM Pirajubae, PN Arrecife Alacranes, RB e PN Sistema Arrecifal Veracruzano, RN Estero Padre Ramos e Zonas Húmidas de Santa Lúcia, devido às limitações dos dados disponíveis.

A utilização das razões diagnósticas a partir de dados de concentração em organismos tem sido aplicada com a mesma finalidade que em sedimentos e, normalmente, a ocorrência de HPAs em organismos é relacionada a episódios recentes de exposição à poluição (Zhao et al., 2014). Baseado nos nossos resultados, as principais fontes apontadas em tecidos de organismos são a petrogênica e pirolítica (Tabela 8). Fontes provenientes exclusivamente de petróleo foram encontradas no Mangue da Baía da Cispatá Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu em aves. Fontes relacionadas à queima foram reportadas em RBio Península Valdes, RN Turística Cabo dos Bahias, RB Sureste de Nicarágua, RN Estero Padre Ramos, em moluscos, Mangue da Baía da Cispatá e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu em peixes, e PN Arrecife Alacranes em aves. As AMPs que apresentaram simultaneamente origem petrogênica e pirolítica para os HPAs encontrados em tecidos de organismos foram: RB e PMCI Patagonia Azul (moluscos), APA Marinha Do Litoral Centro (peixes) e Laguna de Terminos

(aves). Os resultados de todas as AMPs no que diz respeito às razões diagnósticas em organismos corroboram com os dados de razões diagnósticas em sedimentos das respectivas áreas, exceto PN Arrecife Alacranes e RN Estero Padre Ramos, pois estes não apresentaram valores para sedimento.

Embora a maioria dos casos de contaminação em AMPs ocorra quando as fontes estão próximas, estudos disponíveis suportam a prerrogativa de que os contaminantes podem ser transportados por todo o ambiente aquático (Abessa et al., 2018; Campbell et al., 2016), alcançando regiões distantes onde as condições podem favorecer a deposição e a acumulação (Fontes e Castro, 2017; Meador et al., 1995a). A distância das fontes potenciais de impacto foi proposta como uma das principais características para o sucesso da conservação das AMPs (Edgar et al., 2014b). Entretanto, como previamente evidenciado por Abessa et al. (2018), esse recurso isoladamente não garante que uma determinada AMP esteja livre dos impactos da poluição.

Tabela 7: Principais fontes de contaminação de HPAs nas áreas marinhas protegidas na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN e razão diagnóstica em sedimento.

Área Marinha Protegida	País	Categoria IUCN	ΣBPM/ΣAPM	FI/Pir	Fen/Ant	Flr/(Flr+Pir)	Ant/(Fen+Ant)	IncdP/(IncdP+BghiP)	Per/ΣBPM	Principal Fonte
RB e PMCI Patagonia Azul	Argentina	NA/NR	PI	PE	PI	PE	PE	CC	PI	PE/PI
RN da Bahia Blanca (Pehuen Co-Monte Hermoso)		IV	-	-	-	-	-	-	-	-
RBio Península Valdes		VI	PI	PE	-	CMO	-	PE	-	PE/PI
RN Turística Cabo dos Bahias	Colômbia	IV	PI	PE	PI	PE	PE	-	PI	PE/PI
Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu		VI	PI	PE	-	CMO	PI	CMO	-	PI/CMO
PNN Tayrona		II	PI	PE	-	PE	-	-	-	PE
APA Baía De Todos Os Santos	Brasil	V	PI	PE	PI	CMO	PE	CC	-	PE/PI
APA Bacia Do Rio Macacu		V	-	-	-	-	-	-	-	-
APA São Bento		NR	-	-	-	-	-	-	-	-
APA Plataforma Continental Do Litoral Norte		V	PE	PE	PI	CMO	PI	CMO	PI	PI/CMO
Estuário e Mangue Amazônico *		VI	PI	PE	PI	CMO	PI	CC	-	PI
APA Marinha Do Litoral Centro		NR	PI	PE	PI	PE	PE	CC	-	PE
APA Marinha Do Litoral Norte		NR	PI	PE	PI	PE	PE	CC/CMO	PI	PE/PI
APA Guapi-Mirim		V	-	-	-	-	-	-	-	-
APA Guaraqueçaba		V	PI	PE	PE/PI	CMO	PI	CC	PI	PI
RB Sudeste da Mata Atlântica		NA	-	-	-	-	PI	-	PI	PI
RI Ilha da Cotinga		NR	-	-	-	-	-	-	-	-
EE da Guanabara		Ia	-	-	-	-	-	-	-	-
PEM Da Laje De Santos		II	-	-	-	-	-	-	-	-
PE Xixova-Japui		II	-	-	-	-	-	-	-	-
RBio Estadual De Guaratiba		Ia	-	-	-	-	-	-	-	-
RE Acau-Goiana		VI	PI	PE	PI	PE/CMO	PE/PI	CMO	-	PE-PI
REM Arraial Do Cabo		VI	PI	PE	PI	CMO	PE	CMO	PI	PI
REM Da Baía De Iguape		VI	PI	PE	PI	CMO	PE	CC	-	PE/PI
REM Pirajubae		VI	-	-	-	-	-	-	-	-
PN Arrecife Alacranes*	México	NR/II	-	-	-	-	-	-	-	-
Laguna de Terminos*		VI	PI	PE	PI	PE	PE	CMO	PI	PE/PI
Laguna Madre *e Delta do Rio Bravo		VI	PI	PE	-	CC	-	-	-	FM
RB e PN Sistema Arrecifal Veracruzano *	Nicarágua	NA/II	-	-	-	-	-	-	-	-
RN Estero Padre Ramos		IV	-	-	-	-	-	-	-	-
RB Sureste de Nicarágua		NR	PE	PE	PI	CMO	PE	CC	PI	PE
MN Arquipélago de Solentiname	Uruguai	III	PE	PE	-	CC	-	-	PI	PE
Zonas Húmidas de Santa Lúcia		VI	-	-	-	-	-	-	-	-

Abreviações: RN = Reserva Natural, RB = Reserva de Biosfera, RBio = Reserva Biológica, RE = Reserva Extrativista, REM = Reserva Extrativista Marinha, RI = Reserva Indígena, EE = Estação Ecológica, MN = Monumento Nacional, APA = Área de Proteção Ambiental, PN = Parque Nacional, PNN = Parque Nacional Natural, PMCI =

Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional, PE = Parque Estadual, PEM = Parque Estadual Marinho, NA = Não se Aplica, NR = Não Reportado, PI = Pirolítico, PE = Petrogênico, CP = Combustão de Petróleo, ED = Emissão de Diesel, FM = Fontes Mistas, CC = Combustão de Combustíveis, CMO = Combustão de Matéria Orgânica, FN = Fontes Naturais.

* AMPs que também são sítios Ramsar

Tabela 8: Principais fontes de contaminação de HPAs nas áreas marinhas protegidas na zona costeira da América Latina por país, categoria da IUCN e razão diagnóstica em biota

Área Marinha Protegida	País	Categoria IUCN	Grupo	ΣBPM/ΣAPM	FI/Pir	Fen/Ant	Flr/(Flr+Pir)	Ant/(Fen+ Ant)	IncdP/(IncdP+ BghiP)	Per/ΣBPM	Principa I Fonte
RB e PMCI Patagonia Azul	Argentina	NA/NR	Mollusca	PI	PE	PI	PE	PE	-	PI	PE/PI
RN da Bahia Blanca (Pehuen Co-Monte Hermoso)		IV		-	-	-	-	-	-	-	-
RBio Península Valdes		VI		PI	PE	PI	PI	PE	-	FN	PI
RN Turística Cabo dos Bahias		IV		PI	-	-	-	-	-	PI	PI
APA Guapi-Mirim	Brasil	V		-	-	-	-	-	-	-	-
RBio Estadual De Guaratiba		Ia	Crustacea	-	-	-	-	-	-	-	-
APA Marinha Do Litoral Centro		NR	Actinopterygii	PE	-	-	-	PI	-	-	PE/PI
Mangue da Baía da Cispata	Colômbia		Actinopterygii	PE	PI	-	CMO	PI	CC	-	PI
Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu		VI	Aves	PE	PE	-	CMO	PI	PE	-	PE
PN Arrecife Alacranes*	México	NR/II	Aves	PI	PI	PI	PE	PE	CC	FN	PI
Laguna de Terminos*		VI		PI	PE	PI	PE/CC	PE	PE/CC	FN	PE/PI
RB e PN Sistema Arrecifal Veracruzano *		NA/II	Actinopterygii	-	-	-	-	-	-	-	-
RB Sureste de Nicaragua	Nicarágua	NR	Mollusca	PE/PI	PE	-	PI	PI	-	-	PI
RN Estero Padre Ramos		IV		PE	PI	-	PI	PI	-	-	PI

Abreviações: RN = Reserva Natural, RB = Reserva de Biosfera, RBio = Reserva Biológica, APA = Área de Proteção Ambiental, PN = Parque Nacional, PMCI = Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional, NA = Não se Aplica, NR = Não Reportado, PI = Pirolítico, PE = Petrogênico, CP = Combustão de Petróleo, ED = Emissão de Diesel, FM = Fontes Mistas, CC = Combustão de Combustíveis, CMO = Combustão de Matéria Orgânica.

4.2.5 Avaliação de Risco Carcinogênico

Os fatores de equivalência de toxicidade (TEFs) são uma medida relativa de toxicidade em relação a um composto de referência e são utilizados para calcular o TEQ, que por sua vez indica efeitos adversos e risco de exposição a uma mistura de compostos com estrutura semelhante (Pinheiro et al., 2017). Essa abordagem foi empregada nos estudos de Qiao et al. (2006), Balgobin e Ramroop Singh (2018), Cullen et al. (2019), Oliva et al. (2015a, 2015b), Pinheiro et al. (2017), Yang et al. (2013), entre outros, que investigaram os impactos de HPAs em matrizes ambientais, tais quais sedimentos e biota. No presente estudo, os valores de quantificação de equivalência de toxicidade carcinogênica (TEQ_{carc}) foram calculados para 106 pontos devido às limitações dos dados disponíveis. Os resultados variaram entre 0 e $92 \text{ ng.g}^{-1} TEQ_{carc}$ para as AMPs analisadas (Tabela 9). Os três níveis mais altos de contaminação foram identificados em amostras obtidas no interior da APA Baía De Todos Os Santos ($73 \text{ ng.g}^{-1} TEQ_{carc}$, $86 \text{ ng.g}^{-1} TEQ_{carc}$ e $92 \text{ ng.g}^{-1} TEQ_{carc}$), seguidos por dados oriundos da RBio Península Valdes ($58 \text{ ng.g}^{-1} TEQ_{carc}$). De fato, esses resultados são consistentes com os valores de SQGqs, previamente discutidos e que indicaram valores moderados para ambas as AMPs (Tabela 9).

Tabela 9: Valores de TEQ_{carc} e $SQGq_{médio}$ por área marinha protegida concebidos no presente estudo.

Área Marinha Protegida	Categoria IUCN	País	TEQ_{carc} ($ng.g^{-1}$) Mín - Máx	$SQGq_{médio}$	$SQGq$
RBio Península Valdes	NA	Argentina	58,4	0,8	Moderado
RB e PMCI Patagonia Azul	NA/NR		0,001 - 13,3	0,11	Moderado
RN Turística Cabo dos Bahias	IV		2,6	0,03	Baixo
APA Baía De Todos Os Santos	V	Brasil	0,001 - 91,6	0,14	Moderado
REM Arraial Do Cabo	VI		12,5 - 48,1	0,16	Moderado
REM Da Baía De Iguape	VI		37	0,3	Moderado
APA Marinha Do Litoral Norte	NR		3,7 - 25,6	0,14	Moderado
RE Acau-Goiana	VI		0,01 - 22,8	0,03	Baixo
Estuário e Mangue Amazônico *	VI		3 - 17,1	0,11	Moderado
APA Marinha Do Litoral Centro	NR		2,7 - 11,6	0,07	Baixo
APA Guaraqueçaba	V		0,2 - 2	0,09	Baixo
APA Plataforma Continental Do Litoral Norte	V		0,03	0,001	Baixo
Mangue da Baía da Cispata e Setor de Aledano do Delta Estuarino do Rio Sinu	VI	Colômbia	0,2 - 22,9	0,03	Baixo
Laguna de Terminos*	VI/NR	México	0,04	0,0001	Baixo
RB Sureste de Nicarágua	NR	Nicarágua	0,3 - 1,01	0,11	Moderado
MN Arquipélago de Solentiname	III		0,4	0,09	Baixo

Abreviações: RN = Reserva Natural, RB = Reserva de Biosfera, RBio = Reserva Biológica, APA = Área de Proteção Ambiental, PN = Parque Nacional, PMCI = Parque Marinho Costeiro Interjurisdicional, TEQ = Quantificação de Equivalência de Toxicidade; $SQGq$ = Security Quality Guidelines quotient.

* AMPs que também são sítios Ramsar

Esses valores foram ainda acima daqueles citados por estudos realizados no Parque Natural Ria Formosa e Reserva Natural Estuário do Sado*, em Portugal, além da Área Marinha Protegida para a Conservação da Natureza protegida pela OSPAR no Cinturão de Esponja Faroé das Ilhas Shetland (Escócia), Parque Marinho e Patrimônio Mundial Grande Barreira de Corais (Austrália) e Parque Nacional Recifes de Coral Kenting (Taiwan) (Burns, 2014; Gonçalves et al., 2016; Ko et al., 2014; Webster et al., 2018; Yancheshmeh et al., 2014) (Tabela 10). Considerando

apenas AMPs pertencentes a categoria V, os valores de TEQ obtidos no presente estudo variaram de 0,03 a 91,7 ng.g⁻¹ TEQ_{carc} enquanto o Parque Natural Ria Formosa localizada em Portugal apresentou ,5 ng.g⁻¹TEQ_{carc}. AMPs dessa categoria tem como objetivo manter uma interação equilibrada entre a ocupação territorial e o ambiente, protegendo a paisagem natural. Porém, com base nos resultados das AMPs da America Latina, é possível inferir que a biodiversidade pode estar sob ameaça de fontes de contaminação, principalmente devido à presença de queima de combustíveis provenientes das cidades do entorno (Almeida et al., 2018; Egres et al., 2019; Nascimento et al., 2017). A RN Turística Cabo dos Bahias apresentou TEQ_{carc} igual a 2,6, concordando com os resultados de SQGq e ERL/ERM. Quando comparada com a Reserva Natural Estuário do Sado, ambas da categoria IV da IUCN, os valores foram abaixo dos encontrados por Gonçalves et al. (2016), denotando menores níveis de impacto quando comparados com outras AMPs. Além disso, a categoria IV fornece uma abordagem de gerenciamento usada em áreas que já sofreram modificações substanciais, necessitando de proteção dos fragmentos restantes, com ou sem intervenção. Portanto, faz parte também das estratégias de conservação de AMPs de categoria IV o gerenciamento de zonas-tampão ao redor das áreas ou corredores de conservação que unam áreas mais estritamente protegidas e mais aceitáveis para as comunidades locais e outras partes interessadas (World Commission on Protected Areas, 2019), auxiliando, dessa forma, a proteção da biodiversidade.

Tabela 10: Valores de TEQ_{carc} em áreas marinhas protegidas ao redor do mundo.

Área Marinha Protegida	Categoria IUCN	País	TEQ _{carc} (ng.g ⁻¹ ps) Mín - Máx	Referência
PNat, APE, SIC Ria Formosa*	V/NR	Portugal	4,5	Gonçalves et al. (2016)
RN, APE, SIC Estuário do Sado *	IV/NR		9 - 46	

AMPCN, AMP-OSPAR Cinturão de Esponja Faroé das Ilhas Shetland	NR	Escócia/Reino Unido	0,5 – 1,2	Webster et al. (2018)
Complexo Anzali Mordab (Talab)*	NR	República Islâmica do Irã	10,3 – 214,2	Yancheshmeh et al. (2014)
PMar ¹ e PMar ² , PM Grande Barreira de Corais	Ia/IV/NA	Austrália	0,002 – 0,88	Burns (2014)
PN Recifes de Coral Kenting	II	Taiwan	0,002 – 0,36	Ko et al. (2014)

Abreviações: PNat = Parque Natural, RN = Reserva Natural, APE = Área de Proteção Especial, SIC = Sítio de Importância Comunitária, AMPCN = Área Marinha Protegida para a Conservação da Natureza, AMP-OSPAR = Área Marinha Protegida pela OSPAR, PMar¹ e PMar² = Parque Marinho, PM = Patrimônio Mundial, PN = Parque Nacional, NR = Não Reportad, NA = Não se Aplica

* AMPs que também são sítios Ramsar

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos indicaram que estudos com HPAs realizados nos últimos 15 anos abrangeram zonas costeiras de 9 países da América Latina. Os dados indicaram que a contaminação por esses compostos está difundida por toda a região costeira do continente. Com base na revisão da literatura, a totalidade dos estudos encontrados para região estive localizada na costa do oceano Atlântico ou no interior do Golfo do México. Portanto, os níveis e efeitos de HPAs na costa Oeste da América Latina (Oceano Pacífico) são largamente desconhecidos. Nesse aspecto, estudos devem ser empreendidos nessa área afim que de se possa avaliar os impactos eventualmente produzidos por esses compostos nessa região. Um total de 341 registros de ocorrência de HPAs foi identificado dentro de 36 AMPs localizadas nos territórios da Argentina, Brasil, Colômbia, México, Nicarágua e Uruguai. Entre as unidades de conservação afetadas foram reportadas AMPs classificadas em diferentes categorias segundo a IUCN, incluindo as mais (Ia e III) e menos restritivas (IV, V e VI). Adicionalmente, zonas objeto de diplomações especiais como Reservas de Biosfera da UNESCO e sítios de Ramsar estiveram também entre as AMPs afetadas. Os valores de SQGq, ERL/ERM e OSPAR

mostraram um pequeno número de AMPs com impacto moderado. Mas a grande maioria apresentou impactos baixos ou inexistentes. Além disso, os HPAs apresentaram baixa probabilidade de efeitos baixos. Portanto, efeitos adversos nessas áreas são raramente observados. Os valores de SQG_q indicaram que 13% dos registros em AMPs apresentaram concentrações de HPAs em sedimentos que podem produzir toxicidade ocasional. Essas amostras foram obtidas em áreas pertencentes à categoria II, V e VI. Cabe ressaltar que, Laguna Madre e Delta do Rio Bravo e Estuário e Mangue Amazônico* são também sítios de Ramsar. As avaliações realizadas por meio dos valores reportados pela OSPAR apontaram que AMPs de categoria II e Reservas de Biosfera apresentam níveis moderados de HPAs em biota, que podem indicar ameaça com efeitos ocasionais. Mais além, as concentrações de HPAs em sedimentos analisados nas AMPs ocasionalmente pode causar efeitos tóxicos agudos a organismos além de apresentarem potencial carcinogênico. Os maiores valores de TEQ_{carc} reportados foram identificados em AMPs da categoria V, uma das menos restritivas, na APA Baía de Todos os Santos. Fontes mistas (petrogênicas e pirolíticas) foram as principais origens de contaminação, sendo atribuídas principalmente a proximidade de empreendimentos portuários, industriais ou grandes adensamentos urbanos. Portanto, considerando que a persistência de HPAs em sedimento está principalmente associada a ocorrência de matéria orgânica, estuários de baixa energia e áreas de manguezais estiveram entre as zonas mais frequentemente afetadas. Não obstante, as AMPs localizadas nas proximidades de zonas geradoras de impacto demandam uma atenção redobrada através da implantação de programas de monitoramento da contaminação. Considerando a existência de mais de 255 mil áreas protegidas no mundo, a realização de monitoramentos visando avaliar a grande diversidade de

contaminantes que potencialmente podem afetar seus objetivos de conservação não é tarefa fácil. Nesse aspecto, a abordagem adotada no presente estudo demonstrou ser uma ferramenta valiosa e útil para analisar, de forma abrangente, impactos químicos em AMPs do mundo visto que as áreas sujeitas à maior vulnerabilidade foram identificadas. Sendo assim, é fortemente sugerido o uso dessa ferramenta para avaliar impactos de outros contaminantes capazes de ameaçar AMPs. Tal sugestão é ainda mais pertinente, assumindo que misturas de diferentes contaminantes podem estar presentes nessas zonas mesmo não sendo previstas em nenhuma legislação, e podendo ser um problema oculto e ainda não mensurado.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abessa, D., Vicente, T.M., Moreira, L.B., Morais, L.G., Cruz, A.C.F., Massonetto, M., Campos, B.G. de, Bícigo, M.C., Taniguchi, S., Hortellani, M.A., Sarkis, J.E. de S., 2017. Assessing the sediment quality of the Laje de Santos marine state park and other marine protected areas of the central coast of São Paulo (Brazil). *Braz. J. Oceanogr.* 65, 532–548. <https://doi.org/10.1590/s1679-87592017128606504>
- Abessa, D.M.S., Albuquerque, H.C., Morais, L.G., Araújo, G.S., Fonseca, T.G., Cruz, A.C.F., Campos, B.G., Camargo, J.B.D.A., Gusso-Choueri, P.K., Perina, F.C., Choueri, R.B., Buruaem, L.M., 2018. Pollution status of marine protected areas worldwide and the consequent toxic effects are unknown. *Environ. Pollut.* 243, 1450–1459. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.129>
- Abreu-Mota, M.A., Moura Barboza, C.A., Bícigo, M.C., Martins, C.C., 2014. Sedimentary biomarkers along a contamination gradient in a human-impacted sub-estuary in Southern Brazil: A multi-parameter approach based on spatial and seasonal variability. *Chemosphere* 103, 156–163. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.11.052>
- Adhikari, P.L., Maiti, K., Overton, E.B., Rosenheim, B.E., Marx, B.D., 2016. Distributions and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons in the northern Gulf of Mexico sediments. *Environ. Pollut.* 212, 413–423. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.01.064>
- Aguirre-Rubí, J.R., Ortiz-Zarragoitia, M., Izagirre, U., Etxebarria, N., Espinoza, F., Marigómez, I., 2019. Prospective biomonitor and sentinel bivalve species for pollution monitoring and ecosystem health disturbance assessment in mangrove-lined Nicaraguan coasts. *Sci. Total Environ.* 649, 186–200. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.269>
- Albergaria-Barbosa, A.C.R., Patire, V.F., Taniguchi, S., Fernandez, W.S., Dias, J.F., Bícigo, M.C., 2017a. Mugil curema as a PAH bioavailability monitor for Atlantic west sub-tropical estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 609–614. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.039>
- Albergaria-Barbosa, A.C.R., Patire, V.F., Taniguchi, S., Fernandez, W.S., Dias, J.F., Bícigo, M.C., 2017b. Mugil curema as a PAH bioavailability monitor for Atlantic west sub-tropical estuaries. *Mar. Pollut. Bull.* 114, 609–614. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.09.039>
- Albergaria-Barbosa, A.C.R., Silva, D.A.M., Silva Rocha, A.J., Taniguchi, S., Patire, V.F., Dias, J.F., Fernandez, W.S., Bícigo, M.C., 2018. Evaluation of polycyclic aromatic hydrocarbons bioavailability on Santos Bay (Brazil) through levels of biliary metabolites. *Mar. Pollut. Bull.* 129, 822–828. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.10.006>
- Allan, S.E., Smith, B.W., Anderson, K.A., 2012. Impact of the Deepwater Horizon Oil Spill on Bioavailable Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gulf of Mexico Coastal Waters. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2033–2039. <https://doi.org/10.1021/es202942q>
- Almeida, F.V., Centeno, A.J., Bisinoti, M.C., Jardim, W.F., 2007. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. *Quím. Nova* 30, 1976–1985. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000800033>
- Almeida, M., do Nascimento, D.V., de Oliveira Mafalda, P., Patire, V.F., de Albergaria-Barbosa, A.C.R., 2018. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of a

Tropical Bay influenced by anthropogenic activities (Todos os Santos Bay, BA, Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 137, 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.10.040>

Araujo, G.S., Moreira, L.B., Morais, R.D., Davanzo, M.B., Garcia, T.F., Cruz, A.C.F., Abessa, D.M.S., 2013. Ecotoxicological assessment of sediments from an urban marine protected area (Xixová-Japuí State Park, SP, Brazil). *Mar. Pollut. Bull.* 75, 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.005>

Araújo, J.L., Bernard, E., 2016. Management effectiveness of a large marine protected area in Northeastern Brazil. *Ocean Coast. Manag.* 130, 43–49. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2016.05.009>

Arruda-Santos, R.H. de, Schettini, C.A.F., Yogui, G.T., Maciel, D.C., Zanardi-Lamardo, E., 2018. Sources and distribution of aromatic hydrocarbons in a tropical marine protected area estuary under influence of sugarcane cultivation. *Sci. Total Environ.* 624, 935–944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.174>

Assunção, M.A., Frena, M., Santos, A.P.S., dos Santos Madureira, L.A., 2017. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments collected from mangroves with different levels of urbanization in southern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 439–445. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.071>

Balgobin, A., Ramroop Singh, N., 2019. Source apportionment and seasonal cancer risk of polycyclic aromatic hydrocarbons of sediments in a multi-use coastal environment containing a Ramsar wetland, for a Caribbean island. *Sci. Total Environ.* 664, 474–486. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.031>

Balgobin, A., Ramroop Singh, N., 2018. Impact of anthropogenic activities on mussel (*Mytella guyanensis*) in the Gulf of Paria, Trinidad. *Mar. Pollut. Bull.* 135, 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.056>

Ban, N.C., Davies, T.E., Aguilera, S.E., Brooks, C., Cox, M., Epstein, G., Evans, L.S., Maxwell, S.M., Nenadovic, M., 2017. Social and ecological effectiveness of large marine protected areas. *Glob. Environ. Change* 43, 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2017.01.003>

Barquet, K., 2015. “Yes to Peace”? Environmental peacemaking and transboundary conservation in Central America. *Geoforum* 63, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.geoforum.2015.05.011>

Batista-Andrade, J.A., Caldas, S.S., Batista, R.M., Castro, I.B., Fillmann, G., Primel, E.G., 2018. From TBT to booster biocides: Levels and impacts of antifouling along coastal areas of Panama. *Environ. Pollut.* 234, 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.063>

Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean sea. *Environ. Toxicol. Chem.* 17, 765–776. <https://doi.org/10.1002/etc.5620170501>

Begliomini, F.N., Maciel, D.C., de Almeida, S.M., Abessa, D.M., Maranhão, L.A., Pereira, C.S., Yogui, G.T., Zanardi-Lamardo, E., Castro, Í.B., 2017. Shell alterations in limpets as putative biomarkers for multi-impacted coastal areas. *Environ. Pollut.* 226, 494–503. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.04.045>

Bet, R., Bicego, M.C., Martins, C.C., 2015. Sedimentary hydrocarbons and sterols in a South Atlantic estuarine/shallow continental shelf transitional environment under oil terminal and grain port influences. *Mar. Pollut. Bull.* 95, 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.04.024>

Bhola, N., Juffe-Bignoli, D., Burgess, N., Sandwith, T., Kingston, N., 2016. Protected Planet Report - 2016 - UNEP-WCMC & IUCN.

Biruk, L.N., Moretton, J., Fabrizio de Iorio, A., Weigandt, C., Etcheverry, J., Filippetto, J., Magdaleno, A., 2017. Toxicity and genotoxicity assessment in sediments from the Matanza-Riachuelo river basin (Argentina) under the influence of heavy metals and organic contaminants. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 135, 302–311. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.024>

Botana, L.M., Hess, P., Munday, R., Nathalie, A., DeGrasse, S.L., Feeley, M., Suzuki, T., van den Berg, M., Fattori, V., Garrido Gamarro, E., Tritscher, A., Nakagawa, R., Karunasagar, I., 2017. Derivation of toxicity equivalency factors for marine biotoxins associated with Bivalve Molluscs. *Trends Food Sci. Technol.* 59, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.09.015>

Bouloubassi, I., Saliot, A., 1993. Investigation of anthropogenic and natural organic inputs in estuarine sediments using hydrocarbon markers (NAH, LAB, PAH). *OCEANOLOGICA ACTA* 16, 17.

Brasil, R.F., 2002. Avaliação e Ações Prioritárias para a Conservação da Biodiversidade das Zonas Costeiras e Marinha (Relatório Técnico No. Relatório Técnico). Ministério do Meio Ambiente, Brasília, DF.

Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Piérard, C., Garrigues, P., 1997. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Mar. Chem.* 58, 85–97. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(97\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(97)00028-5)

Burgos-Núñez, S., Navarro-Frómeta, A., Marrugo-Negrete, J., Enamorado-Montes, G., Urango-Cárdenas, I., 2017. Polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in the Cispata Bay, Colombia: A marine tropical ecosystem. *Mar. Pollut. Bull.* 120, 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.016>

Burns, K.A., 2014. PAHs in the Great Barrier Reef Lagoon reach potentially toxic levels from coal port activities. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 144, 39–45. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2014.04.001>

Buruaem, L.M., de Castro, Í.B., Hortellani, M.A., Taniguchi, S., Fillmann, G., Sasaki, S.T., Varella Petti, M.A., Sarkis, J.E. de S., Bícego, M.C., Maranhão, L.A., Davanzo, M.B., Nonato, E.F., Cesar, A., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M. de S., 2013. Integrated quality assessment of sediments from harbour areas in Santos-São Vicente Estuarine System, Southern Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 130, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.06.006>

Caballero-Gallardo, K., Guerrero-Castilla, A., Johnson-Restrepo, B., de la Rosa, J., Olivero-Verbel, J., 2015. Chemical and toxicological characterization of sediments along a Colombian shoreline impacted by coal export terminals. *Chemosphere* 138, 837–846. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.062>

Calero, K.G.G., Pérez, J.C., 2015. Causas y consecuencias de la contaminación en el lago de Nicaragua. Universidad Nacional Autonomía de Nicaragua, Nicaragua.

Camargo, M.Z., Sandrini-Neto, L., Carreira, R.S., Camargo, M.G., 2017. Effects of hydrocarbon pollution in the structure of macrobenthic assemblages from two large estuaries in Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 125, 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.07.074>

Campbell, L.M., Gray, N.J., Fairbanks, L., Silver, J.J., Gruby, R.L., Dubik, B.A., Basurto, X., 2016. Global Oceans Governance: New and Emerging Issues. *Annu. Rev. Environ. Resour.* 41, 517–543. <https://doi.org/10.1146/annurev-environ-102014-021121>

- Cardoso, F.D., Dauner, A.L.L., Martins, C.C., 2016. A critical and comparative appraisal of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and suspended particulate material from a large South American subtropical estuary. *Environ. Pollut.* 214, 219–229. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.04.011>
- Castro, Í.B., 2019. Improper environmental sampling design bias assessments of coastal contamination. *Trends Environ. Anal. Chem.* 24, e00068. <https://doi.org/10.1016/j.teac.2019.e00068>
- Castro, Í.B., Perina, F.C., Fillmann, G., 2012. Organotin contamination in South American coastal areas. *Environ. Monit. Assess.* 184, 1781–1799. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2078-7>
- Celino, J.J., Queiroz, A.F. de S., 2006. Fonte e grau da contaminação por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) de baixa massa molecular em sedimentos da baía de Todos os Santos, Bahia. *Rev. Esc. Minas* 59, 265–270. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672006000300003>
- Centeno-Chalé, O.A., Aguirre-Macedo, Ma.L., Gold-Bouchot, G., Vidal-Martínez, V.M., 2015. Effects of oil spill related chemical pollution on helminth parasites in Mexican flounder *Cyclopsetta chittendeni* from the Campeche Sound, Gulf of Mexico. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 119, 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.04.030>
- Cesar, A., Lia, L.R.B., Pereira, C.D.S., Santos, A.R., Cortez, F.S., Choueri, R.B., De Orte, M.R., Rachid, B.R.F., 2014. Environmental assessment of dredged sediment in the major Latin American seaport (Santos, São Paulo — Brazil): An integrated approach. *Sci. Total Environ.* 497–498, 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.08.037>
- CETESB, 2002. AVALIAÇÃO DOS COMPOSTOS ORGÂNICOS PROVENIENTES DA QUEIMA DE PALHA DE CANA-DE-AÇÚCAR NA REGIÃO DE ARARAQUARA E COMPARAÇÃO COM MEDIÇÕES EFETUADAS EM SÃO PAULO E CUBATÃO. DIRETORIA DE RECURSOS HÍDRICOS E ENGENHARIA AMBIENTAL.
- CETESB, PROCOP, 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente 163.
- Chape, S., Harrison, J., Spalding, M., Lysenko, I., 2005. Measuring the extent and effectiveness of protected areas as an indicator for meeting global biodiversity targets. *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.* 360, 443–455. <https://doi.org/10.1098/rstb.2004.1592>
- Choueri, R.B., Pereira, C.D.S., Cesar, A., Abessa, D.M.S., Torres, R.J., Morais, R.D., Riba, I., 2009. Development of site-specific sediment quality guidelines for North and South Atlantic littoral zones: Comparison against national and international sediment quality benchmarks. *Journal of Hazardous Materials*, 170 320–331. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.093>
- CIDEA, 2006. LINEA DE BASE Y REFERENCIA DE GOVERNANCE PADRE RAMOS 36.
- CNRBMA, 2002. Portal da Reserva da Biosfera da Mata Atlântica [WWW Document]. URL http://www.rbma.org.br/anuario/mata_01_mataconhecemos.asp
- Cocci, P., Mosconi, G., Palermo, F.A., 2017. Pregnane X receptor (PXR) signaling in seabream primary hepatocytes exposed to extracts of seawater samples collected from polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)-contaminated coastal areas. *Mar. Environ. Res.* 130, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.07.011>
- Commendatore, M.G., Franco, M.A., Gomes Costa, P., Castro, I.B., Fillmann, G., Bigatti, G., Esteves, J.L., Nievas, M.L., 2015. Butyltins, polyaromatic hydrocarbons, organochlorine pesticides, and polychlorinated biphenyls in sediments and bivalve mollusks in a mid-latitude environment from the

Patagonian coastal zone: Organic pollutants in sediments and bivalves from Patagonia. *Environ. Toxicol. Chem.* 34, 2750–2763. <https://doi.org/10.1002/etc.3134>

Commendatore, M.G., Nievas, M.L., Amin, O., Esteves, J.L., 2012. Sources and distribution of aliphatic and polyaromatic hydrocarbons in coastal sediments from the Ushuaia Bay (Tierra del Fuego, Patagonia, Argentina). *Mar. Environ. Res.* 74, 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2011.11.010>

Cullen, J.A., Marshall, C.D., Hala, D., 2019. Integration of multi-tissue PAH and PCB burdens with biomarker activity in three coastal shark species from the northwestern Gulf of Mexico. *Sci. Total Environ.* 650, 1158–1172. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.128>

Dauner, A.L.L., Dias, T.H., Ishii, F.K., Libardoni, B.G., Parizzi, R.A., Martins, C.C., 2018. Ecological risk assessment of sedimentary hydrocarbons in a subtropical estuary as tools to select priority areas for environmental management. *J. Environ. Manage.* 223, 417–425. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.024>

Day, J., Dudley, N., Hockings, M., Holmes, G., Laffoley, D., Stolton, S., Wells, S., 2012. Guidelines for Applying the IUCN Protected Area Management Categories to Marine Protected Area (No. 19). IUCN, Gland, Switzerland.

Deguignet, M., Arnell, A., Juffe-Bignoli, D., Shi, Y., Bingham, H., MacSharry, B., Kingston, N., 2017a. Measuring the extent of overlaps in protected area designations. *PloS One* 12, e0188681.

Deguignet, M., Arnell, A., Juffe-Bignoli, D., Shi, Y., Bingham, H., MacSharry, B., Kingston, N., 2017b. Measuring the extent of overlaps in protected area designations. *PLOS ONE* 12, e0188681. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0188681>

Edgar, G.J., Stuart-Smith, R.D., Willis, T.J., Kininmonth, S., Baker, S.C., Banks, S., Barrett, N.S., Becerro, M.A., Bernard, A.T.F., Berkhout, J., Buxton, C.D., Campbell, S.J., Cooper, A.T., Davey, M., Edgar, S.C., Försterra, G., Galván, D.E., Irigoyen, A.J., Kushner, D.J., Moura, R., Parnell, P.E., Shears, N.T., Soler, G., Strain, E.M.A., Thomson, R.J., 2014a. Global conservation outcomes depend on marine protected areas with five key features. *Nature* 506, 216.

Edgar, G.J., Stuart-Smith, R.D., Willis, T.J., Kininmonth, S., Baker, S.C., Banks, S., Barrett, N.S., Becerro, M.A., Bernard, A.T.F., Berkhout, J., Buxton, C.D., Campbell, S.J., Cooper, A.T., Davey, M., Edgar, S.C., Försterra, G., Galván, D.E., Irigoyen, A.J., Kushner, D.J., Moura, R., Parnell, P.E., Shears, N.T., Soler, G., Strain, E.M.A., Thomson, R.J., 2014b. Global conservation outcomes depend on marine protected areas with five key features. *Nature* 506, 216–220. <https://doi.org/10.1038/nature13022>

Egres, A.G., Hatje, V., Miranda, D.A., Gallucci, F., Barros, F., 2019. Functional response of tropical estuarine benthic assemblages to perturbation by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Ecol. Indic.* 96, 229–240. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.08.062>

Environmental Protection Agency, 2001. Emergency Planning and Community Right-to-Know Act Section 313: Guidance for Reporting Toxic Chemicals: Polycyclic Aromatic Compounds Category 40.

Environmental Protection Agency, 1998. Locating and Estimating air emissions of Polycyclic Organic Matter, EPA-454/R-98-014. USA.

Fairey, R., Long, E.R., Roberts, C.A., Anderson, B.S., Phillips, B.M., Hunt, J.W., Puckett, H.R., Wilson, C.J., 2001. An evaluation of methods for calculating mean sediment quality guideline quotients as

indicators of contamination and acute toxicity to amphipods by chemical mixtures. *Environ. Toxicol. Chem.* 20, 2276–2286. <https://doi.org/10.1002/etc.5620201021>

Fistarol, G.O., Coutinho, F.H., Moreira, A.P.B., Venas, T., Cánovas, A., de Paula, S.E.M., Coutinho, R., de Moura, R.L., Valentin, J.L., Tenenbaum, D.R., Paranhos, R., do Valle, R. de A.B., Vicente, A.C.P., Amado Filho, G.M., Pereira, R.C., Kruger, R., Rezende, C.E., Thompson, C.C., Salomon, P.S., Thompson, F.L., 2015. Environmental and Sanitary Conditions of Guanabara Bay, Rio de Janeiro. *Front. Microbiol.* 6. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.01232>

Fogaça, F.H. dos S., Soares, C., Oliveira, M., Alves, R.N., Maulvault, A.L., Barbosa, V.L., Anacleto, P., Magalhães, J.A., Bandarra, N.M., Ramalhosa, M.J., Morais, S., Marques, A., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons bioaccessibility in seafood: Culinary practices effects on dietary exposure. *Environ. Res.* 164, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.02.013>

Fontes, R.F.C., Castro, B.M. de, 2017. Currents on the continental shelf adjacent to the Laje de Santos (SP, Brazil). *Braz. J. Oceanogr.* 65, 595–604. <https://doi.org/10.1590/s1679-87592017130206504>

Fundação Florestal, 2018. Plano de Manejo Parque Estadual Marinho da Laje de Santos.

García-Cruz, N.U., Sánchez-Avila, J.I., Valdés-Lozano, D., Gold-Bouchot, G., Aguirre-Macedo, L., 2018. Biodegradation of hexadecane using sediments from rivers and lagoons of the Southern Gulf of Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 202–207. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.026>

Gestoso, I., Ramalhosa, P., Oliveira, P., Canning-Clode, J., 2017. Marine protected communities against biological invasions: A case study from an offshore island. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.017>

Giglio, V.J., Pinheiro, H.T., Bender, M.G., Bonaldo, R.M., Costa-Lotufo, L.V., Ferreira, C.E.L., Floeter, S.R., Freire, A., Gasparini, J.L., Joyeux, J.-C., Krajewski, J.P., Lindner, A., Longo, G.O., Lotufo, T.M.C., Loyola, R., Luiz, O.J., Macieira, R.M., Magris, R.A., Mello, T.J., Quimbayo, J.P., Rocha, L.A., Segal, B., Teixeira, J.B., Vila-Nova, D.A., Vilar, C.C., Zilberberg, C., Francini-Filho, R.B., 2018. Large and remote marine protected areas in the South Atlantic Ocean are flawed and raise concerns: Comments on Soares and Lucas (2018). *Mar. Policy* 96, 13–17. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.07.017>

Gobbato, G.M., Sarkis, J.E.S., Bordon, I.C.A.C., Taniguchi, S., Bicego, M.C., 2011. Aliphatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons concentrations in Sediment of Santos Estuary System. *International Nuclear Atlantic Conference - INAC 2011* 9.

Gold-Bouchot, G., Rubio-Piña, J., Montero-Muñoz, J., Ramirez-Miss, N., Echeverría-García, A., Patiño-Suarez, V., Puch-Hau, C.A., Zapata-Pérez, O., 2017. Pollutants and biomarker responses in two reef fish species (*Haemulonaurolineatum* and *Ocyuruschrysurus*) in the Southern Gulf of Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 116, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.073>

Gonçalves, C., Teixeira, C., Basto, M.C.P., Almeida, C.M.R., 2016. PAHs levels in Portuguese estuaries and lagoons: Salt marsh plants as potential agents for the containment of PAHs contamination in sediments. *Reg. Stud. Mar. Sci.* 7, 211–221. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2016.05.004>

Gouveia, N., Oliveira, C.R.M., Martins, C.P., Maranhão, L.A., Seabra Pereira, C.D., de Orte, M.R., Harayashiki, C.A.Y., Almeida, S.M., Castro, I.B., 2019. Can shell alterations in limpets be used as alternative biomarkers of coastal contamination? *Chemosphere* 224, 9–19. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.122>

Governo do Estado da Bahia, 1999. Cria a Área de Proteção Ambiental - APA da Baía de Todos os Santos e dá outras providências.

Gusso-Choueri, P.K., Choueri, R.B., de Araújo, G.S., Cruz, A.C.F., Stremel, T., Campos, S., de Sousa Abessa, D.M., Ribeiro, C.A.O., 2015. Assessing pollution in marine protected areas: the role of a multi-biomarker and multi-organ approach. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 18047–18065. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4911-y>

Harman, C., Bekkby, T., Calabrese, S., Trannum, H., Oug, E., Hagen, A.G., Green, N., Kaste, Ø., Frigstad, H., 2019. The Environmental Status of Norwegian Coastal Waters, in: *World Seas: An Environmental Evaluation*. Elsevier, pp. 69–84. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-805068-2.00003-6>

ICAPO, 2019. Estero Padre Ramos Natural Reserve, Nicaragua [WWW Document]. URL <http://www.hawksbill.org/projects/map/estero-padre-ramos/> (accessed 11.9.19).

IUCN, 2019. Patagonia Azul in Argentina [WWW Document]. URL <https://www.protectedplanet.net/patagonia-azul-unesco-mab-biosphere-reserve>

IUCN, 2017. INTERNATIONAL UNION FOR CONSERVATION OF NATURE ANNUAL REPORT 2017.

IUCN, UNEP-WCMC, 2019a. Área De Proteção Ambiental Da Bacia Do Rio Macacu in Brazil [WWW Document]. *Prot. Planet.* URL <https://www.protectedplanet.net/area-de-protecao-ambiental-da-bacia-do-rio-macacu-environmental-protection-area>

IUCN, UNEP-WCMC, 2019b. Área De Proteção Ambiental De São Bento in Brazil [WWW Document]. *Prot. Planet.* URL <https://www.protectedplanet.net/area-de-protecao-ambiental-de-sao-bento-environmental-protection-area>

Jafarabadi, A.R., Bakhtiari, A.R., Toosi, A.S., 2017. Comprehensive and comparative ecotoxicological and human risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in reef surface sediments and coastal seawaters of Iranian Coral Islands, Persian Gulf. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 145, 640–652. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.08.016>

John, G.F., Han, Y., Clement, T.P., 2016. Weathering patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons contained in submerged Deepwater Horizon oil spill residues when re-exposed to sunlight. *Sci. Total Environ.* 573, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.059>

Jupp, B.P., Fowler, S.W., Dobretsov, S., van derWiele, H., Al-Ghafri, A., 2017. Assessment of heavy metal and petroleum hydrocarbon contamination in the Sultanate of Oman with emphasis on harbours, marinas, terminals and ports. *Mar. Pollut. Bull.* 121, 260–273. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.05.015>

Kammann, U., Akcha, F., Budzinski, H., Burgeot, T., Gubbins, M.J., Lang, T., Le Menach, K., Vethaak, A.D., Hylland, K., 2017. PAH metabolites in fish bile: From the Seine estuary to Iceland. *Mar. Environ. Res.* 124, 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.02.014>

Ko, F.-C., Chang, C.-W., Cheng, J.-O., 2014. Comparative study of polycyclic aromatic hydrocarbons in coral tissues and the ambient sediments from Kenting National Park, Taiwan. *Environ. Pollut.* 185, 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.10.025>

Kolesnikovas, C., 2009. AVALIAÇÃO DE RISCO TOXICOLÓGICO PARA HIDROCARBONETOS TOTAIS DE PETRÓLEO EM FORMA FRACIONADA APLICADA À GESTÃO E MONITORAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA EM UM COMPLEXO INDUSTRIAL. *Águas Subterrâneas* 14.

- Kopprio, G.A., Lara, R.J., Fricke, A., Biancalana, F., Martínez, A., Cardona, J.E.G., 2015. Global change effects on biogeochemical processes of Argentinian estuaries: An overview of vulnerabilities and ecohydrological adaptive outlooks 91, 554–562. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.021>
- Laitano, M.V., Castro, Í.B., Costa, P.G., Fillmann, G., Cledón, M., 2015. Butyltin and PAH Contamination of Mar del Plata Port (Argentina) Sediments and Their Influence on Adjacent Coastal Regions. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 95, 513–520. <https://doi.org/10.1007/s00128-015-1637-y>
- Lamparelli, M.L., COSTA, M.P., PRÓSPERI, V.A., BEVILÁQUA, J.E., ARAÚJO, R.P.A., EYSINK, G.G.L., POMPÉIA, S., 2001. Sistema Estuarino de Santos e São Vicente. Relatório Téc. CETESB 163.
- Long, E.R., Macdonald, D.D., Smith, S.L., Calder, F.D., 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. *Environ. Manage.* 19, 81–97. <https://doi.org/10.1007/BF02472006>
- Lourenço, R.A., Oliveira, F.F. de, Nudi, A.H., Wagener, Â. de L.R., Meniconi, M. de F.G., Francioni, E., 2015. PAH assessment in the main Brazilian offshore oil and gas production area using semi-permeable membrane devices (SPMD) and transplanted bivalves. *Cont. Shelf Res.* 101, 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.04.010>
- MacDonald, D.D., Carr, R.S., Eckenrod, D., Greening, H., Grabe, S., Ingersoll, C.G., Janicki, S., Janicki, T., Lindscoog, R.A., Long, E.R., Pribble, R., Sloane, G., Smorong, D.E., 2004. Development, Evaluation, and Application of Sediment Quality Targets for Assessing and Managing Contaminated Sediments in Tampa Bay, Florida 15.
- Maciel, D.C., de Souza, J.R.B., Taniguchi, S., Bícgo, M.C., Zanardi-Lamardo, E., 2015. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in a an urbanized tropical estuary and adjacent shelf, Northeast of Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 101, 429–433. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.09.051>
- Mackay, D., Fraser, A., 2000. Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models. *Environ. Pollut.* 110, 375–391. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(00\)00162-7](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00162-7)
- Magi, E., Bianco, R., Ianni, C., Di Carro, M., 2002. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the Adriatic Sea. *Environ. Pollut.* 119, 91–98. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(01\)00321-9](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(01)00321-9)
- Martins, C.C., Bícgo, M.C., Figueira, R.C.L., Angelli, J.L.F., Combi, T., Gallice, W.C., Mansur, A.V., Nardes, E., Rocha, M.L., Wisnieski, E., Ceschim, L.M.M., Ribeiro, A.P., 2012. Multi-molecular markers and metals as tracers of organic matter inputs and contamination status from an Environmental Protection Area in the SW Atlantic (Laranjeiras Bay, Brazil). *Sci. Total Environ.* 417–418, 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.086>
- Martins, C.C., Castellanos-Iglesias, S., Cabral, A.C., de Souza, A.C., Ferraz, M.A., Alves, T.P., 2018. Hydrocarbon and sewage contamination near fringing reefs along the west coast of Havana, Cuba: A multiple sedimentary molecular marker approach. *Mar. Pollut. Bull.* 136, 38–49. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.031>
- Martins, C.C., Doumer, M.E., Gallice, W.C., Dauner, A.L.L., Cabral, A.C., Cardoso, F.D., Dolci, N.N., Camargo, L.M., Ferreira, P.A.L., Figueira, R.C.L., Mangrich, A.S., 2015. Coupling spectroscopic and chromatographic techniques for evaluation of the depositional history of hydrocarbons in a subtropical estuary. *Environ. Pollut.* 205, 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.07.016>

- Mauad, C.R., Wagener, A. de L.R., Massone, C.G., Aniceto, M. da S., Lazzari, L., Carreira, R.S., Farias, C. de O., 2015. Urban rivers as conveyors of hydrocarbons to sediments of estuarine areas: Source characterization, flow rates and mass accumulation. *Sci. Total Environ.* 506–507, 656–666. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.033>
- Meador, J.P., Sommers, F.C., Ylitalo, G.M., Sloan, C.A., 2006. Altered growth and related physiological responses in juvenile Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*) from dietary exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 63, 2364–2376. <https://doi.org/10.1139/f06-127>
- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U., 1995a. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms, in: Ware, G.W. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, pp. 79–165. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2542-3_4
- Meador, J.P., Stein, J.E., Reichert, W.L., Varanasi, U., 1995b. Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms, in: Ware, G.W. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Springer New York, New York, NY, pp. 79–165. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-2542-3_4
- Meniconi, G., 2002. Brazilian Oil Spills Chemical Characterization—Case Studies. *Environ. Forensics* 3, 303–321. <https://doi.org/10.1006/enfo.2002.0101>
- Ministério do Meio Ambiente, 2000. SNUC - SISTEMA NACIONAL DE UNIDADES DE CONSERVAÇÃO 23.
- Moreira, L.B., Castro, Í.B., Hortellani, M.A., Sasaki, S.T., Taniguchi, S., Petti, M.A.V., Fillmann, G., Sarkis, J.E.S., Bicego, M.C., Costa-Lotufo, L.V., Abessa, D.M.S., 2017. Effects of harbor activities on sediment quality in a semi-arid region in Brazil. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 135, 137–151. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.09.020>
- Moss, J.A., McCurry, C., Tominack, S., Romero, I.C., Hollander, D., Jeffrey, W.H., Snyder, R.A., 2015. Ciliated protists from the nepheloid layer and water column of sites affected by the Deepwater Horizon oil spill in the Northeastern Gulf of Mexico. *Deep Sea Res. Part Oceanogr. Res. Pap.* 106, 85–96. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2015.10.001>
- Moustakas, A., Voutsela, A., Katsanevakis, S., 2018. Sampling alien species inside and outside protected areas: Does it matter? *Sci. Total Environ.* 625, 194–198. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.198>
- Muzquiz-Villalobos, M., Pompa-Mansilla, S., 2018. Marine mammals of Mexico: Richness patterns, protected areas, and conservation trends. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 208, 153–160. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2018.05.002>
- Nascimento, R.A., de Almeida, M., Escobar, N.C.F., Ferreira, S.L.C., Mortatti, J., Queiroz, A.F.S., 2017. Sources and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and organic matter in surface sediments of an estuary under petroleum activity influence, Todosos Santos Bay, Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 223–230. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.03.069>
- Neves, P.A., Colabuono, F.I., Ferreira, P.A.L., Kawakami, S.K., Taniguchi, S., Figueira, R.C.L., Mahiques, M.M., Montone, R.C., Bicego, M.C., 2018. Depositional history of polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an Amazon estuary

during the last century. *Sci. Total Environ.* 615, 1262–1270. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.303>

Nudi, A.H., Wagener, A. de L.R., Francioni, E., Sette, C.B., Sartori, A.V., Scofield, A. de L., 2010. Biomarkers of PAHs exposure in crabs *Ucidescordatus*: Laboratory assay and field study. *Environ. Res.* 110, 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2009.10.014>

Nunes, A.S., Silva, R.P. da, Esquivel, M.S., 2003. Projeto de Gerenciamento Costeiro: Diagnóstico Oceanográfico e Proposição de Disciplinamento de Usos da Faixa Marinha do Litoral Norte do Estado da Bahia. 134.

Oliva, A.L., Marcovecchio, J.E., Souissi, S., Arias, A.H., Ovaert, J., 2015a. Mussels as Bioindicators of PAHs Pollution within Argentinean Coastal Environments, South America. *Mussels Bioindic. PAHs Pollut. Argent. Coast. Environ. S. Am.* 9, 1293–1304. <https://doi.org/10.22059/IJER.2015.1021>

Oliva, A.L., Quintas, P.Y., La Colla, N.S., Arias, A.H., Marcovecchio, J.E., 2015b. Distribution, Sources, and Potential Ecotoxicological Risk of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediments from Bahía Blanca Estuary, Argentina. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 69, 163–172. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0169-0>

OSPAR Commission, 2014. Levels and trends in marine contaminants and their biological effects – CEMP Assessment Report 2013, Monitoring and Assessment Series.

OSPAR Commission (Ed.), 2010a. Quality status report 2010. OSPAR Commission, London.

OSPAR Commission, 2010b. Agreement on Coordinated Environmental Monitoring Programme Assessment Criteria for the Quality Status Report 2010. Presented at the OSPAR.

OSPAR Commission (Ed.), 2000. Quality status report 2000. London.

Pereira, J.M., Krüger, L., Oliveira, N., Meirinho, A., Silva, A., Ramos, J.A., Paiva, V.H., 2018. Using a multi-model ensemble forecasting approach to identify key marine protected areas for seabirds in the Portuguese coast. *OceanCoast. Manag.* 153, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2017.12.014>

Perera-Valderrama, S., Hernández-Arana, H., Ruiz-Zárate, M.-Á., Alcolado, P.M., Caballero-Aragón, H., González-Cano, J., Vega-Zepeda, A., Victoria-Salazar, I., Cobián-Rojas, D., González-Méndez, J., Hernández-González, Z., de la Guardia-Llansó, E., 2017. Temporal dynamic of reef benthic communities in two marine protected areas in the Caribbean. *J. Sea Res.* 128, 15–24. <https://doi.org/10.1016/j.seares.2017.07.007>

Pheiffer, W., Quinn, L.P., Bouwman, H., Smit, N.J., Pieters, R., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments from a typical urban impacted river: application of a comprehensive risk assessment. *Ecotoxicology* 27, 336–351. <https://doi.org/10.1007/s10646-018-1898-4>

Pie, H.V., Heyes, A., Mitchelmore, C.L., 2015. Investigating the use of oil platform marine fouling invertebrates as monitors of oil exposure in the Northern Gulf of Mexico. *Sci. Total Environ.* 508, 553–565. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.11.050>

Pinheiro, P.P.O., Massone, C.G., Carreira, R.S., 2017. Distribution, sources and toxicity potential of hydrocarbons in harbor sediments: A regional assessment in SE Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 120, 6–17. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.049>

- Primost, M.A., Commendatore, M., Torres, P.J., Bigatti, G., 2018. PAHs contamination in edible gastropods from north Patagonian harbor areas. *Mar. Pollut. Bull.* 135, 828–831. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.021>
- Protected Planet - UNEP, 2019. Brazil, Latin America & Caribbean [WWW Document]. URL <https://www.protectedplanet.net/country/>
- Qiao, M., Wang, C., Huang, S., Wang, D., Wang, Z., 2006. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. *Environ. Int.* 32, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2005.04.005>
- Ramos, A.B.A., Farias, C.O., Hamacher, C., Araújo, M., 2017a. Assessment of PAHs occurrence and distribution in brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758) subject to different levels of contamination in Brazil. *Reg. Stud. Mar. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2017.05.005>
- Ramos, A.B.A., Farias, C.O., Hamacher, C., Araújo, M., 2017b. Assessment of PAHs occurrence and distribution in brown mussels (*Perna perna* Linnaeus 1758) subject to different levels of contamination in Brazil. *Reg. Stud. Mar. Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2017.05.005>
- Ramos, R., Garcia, E., 2007. Induction of mixed-function oxygenase system and antioxidant enzymes in the coral *Montastraea faveolata* on acute exposure to benzo(a)pyrene. *Comparative Biochemistry and Physiology* 3 348–355. <https://doi.org/10.1016/j.cbpc.2006.11.006>
- Readman, J.W., Fillmann, G., Tolosa, I., Bartocci, J., Villeneuve, J.-P., Catinni, C., Mee, L.D., 2002. Petroleum and PAH contamination of the Black Sea. *Mar. Pollut. Bull.* 44, 48–62. [https://doi.org/10.1016/S0025-326X\(01\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0025-326X(01)00189-8)
- Reddy, C.M., Arey, J.S., Seewald, J.S., Sylva, S.P., Lemkau, K.L., Nelson, R.K., Carmichael, C.A., McIntyre, C.P., Fenwick, J., Ventura, G.T., Van Mooy, B.A.S., Camilli, R., 2012. Composition and fate of gas and oil released to the water column during the Deepwater Horizon oil spill. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 20229–20234. <https://doi.org/10.1073/pnas.1101242108>
- Rimoldi, F., Peluso, L., Bulus Rossini, G., Ronco, A.E., Demetrio, P.M., 2018. Multidisciplinary approach to a study of water and bottom sediment quality of streams associated with mixed land uses: Case study Del Gato Stream, La Plata (Argentina). *Ecol. Indic.* 89, 188–198. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2018.01.063>
- Roberts, K.E., Valkan, R.S., Cook, C.N., 2018. Measuring progress in marine protection: A new set of metrics to evaluate the strength of marine protected area networks. *Biol. Conserv.* 219, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2018.01.004>
- Rodrigues, C.C.S., Santos, L.G.G.V., Santos, E., Damasceno, F.C., Corrêa, J.A.M., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments of the Amazon River Estuary (Amapá, Northern Brazil): Distribution, sources and potential ecological risk. *Mar. Pollut. Bull.* 135, 769–775. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.07.053>
- Romero, I.C., Toro-Farmer, G., Diercks, A.-R., Schwing, P., Muller-Karger, F., Murawski, S., Hollander, D.J., 2017. Large-scale deposition of weathered oil in the Gulf of Mexico following a deep-water oil spill. *Environ. Pollut.* 228, 179–189. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.05.019>
- Ruiz-Fernández, A.C., Betancourt Portela, J.M., Sericano, J.L., Sanchez-Cabeza, J.-A., Espinosa, L.F., Cardoso-Mohedano, J.G., Pérez-Bernal, L.H., Garay Tinoco, J.A., 2016. Coexisting sea-based and land-based sources of contamination by PAHs in the continental shelf sediments of Coatzacoalcos River

discharge area (Gulf of Mexico). *Chemosphere* 144, 591–598. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.08.081>

Salvador Montenegro-Guillén, 2003. Lake Cocibolca/Nicaragua.

Sánchez, N.E., Sánchez, A.L., Espinosa, P.M., 2016. Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Atmospheric Environment of Urban Areas in Latin America. *POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS*. <http://dx.doi.org/10.1080/10406638.2016.1167745>

Santos, I.F., Ferreira, S.L.C., Domínguez, C., Bayona, J.M., 2018. Analytical strategies for determining the sources and ecotoxicological risk of PAHs in river sediment. *Microchem. J.* 137, 90–97. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2017.09.025>

São Paulo, 2008a. Diário Oficial Poder Executivo - Seção I.

São Paulo, 2008b. Diário Oficial Poder Executivo - Seção I.

São Paulo, 1993. Decreto de criação do Parque Estadual Marinho da Laje de Santos (PEMLS).

São Paulo, E. de, 2010. Plano de Manejo do Parque Estadual Xixová-Japuí. Fundação Florestal do Estado de São Paulo, São Paulo.

Scheibye, K., Weisser, J., Borggaard, O.K., Larsen, M.M., Holm, P.E., Vammen, K., Christensen, J.H., 2014. Sediment baseline study of levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and heavy metals in Lake Nicaragua. *Chemosphere* 95, 556–565. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.115>

Schifter, I., Sánchez-Reyna, G., González-Macías, C., Salazar-Coria, L., González-Lozano, C., 2017. Fluorescence characteristics in the deep waters of South Gulf of México. *Mar. Pollut. Bull.* 123, 165–174. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.09.001>

Sericano, J.L., Wade, T.L., Jackson, T.J., Brooks, J.M., Tripp, B.W., Farrington, J.W., Mee, L.D., Readmann, J.W., Villeneuve, J.P., Goldberg, E.D., 1995. Trace organic contamination in the Americas: An overview of the US National Status and Trends and the International Mussel Watch programmes. *Mar. Pollut. Bull.* 31, 214–225.

Sheppard, C., 2010. Marine protected areas and pelagic fishing: The case of the Chagos Archipelago. *Mar. Pollut. Bull.* 60, 1899–1901. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.08.023>

Silliman, J.E., Meyers, P.A., Eadie, B.J., 1998. Perylene: an indicator of alteration processes or precursor materials? *Org. Geochem.* 29, 1737–1744. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00056-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00056-4)

Singh, L., Agarwal, T., 2018. Polycyclic aromatic hydrocarbons in diet: Concern for public health. *Trends Food Sci. Technol.* 79, 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2018.07.017>

Smeltz, M., Rowland-Faux, L., Ghiran, C., Patterson, W.F., Garner, S.B., Beers, A., Mièvre, Q., Kane, A.S., James, M.O., 2017. A multi-year study of hepatic biomarkers in coastal fishes from the Gulf of Mexico after the Deepwater Horizon Oil Spill. *Mar. Environ. Res.* 129, 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2017.04.015>

Soroldoni, S., Martins, S.E., Castro, I.B., Pinho, G.L.L., 2018. Potential ecotoxicity of metals leached from antifouling paint particles under different salinities. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 148, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.060>

- Sowman, M., Sunde, J., 2018. Social impacts of marine protected areas in South Africa on coastal fishing communities. *Ocean Coast. Manag.* 157, 168–179. <https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2018.02.013>
- Taniguchi, S., Colabuono, F.I., Dias, P.S., Oliveira, R., Fisner, M., Turra, A., Izar, G.M., Abessa, D.M.S., Saha, M., Hosoda, J., Yamashita, R., Takada, H., Lourenço, R.A., Magalhães, C.A., Bícigo, M.C., Montone, R.C., 2016. Spatial variability in persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons found in beach-stranded pellets along the coast of the state of São Paulo, southeastern Brazil. *Mar. Pollut. Bull.* 106, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.03.024>
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.10.025>
- Torreiro-Melo, A.G.A.G., Silva, J.S., Bianchini, A., Zanardi-Lamardo, E., Carvalho, P.S.M. de, 2015. Bioconcentration of phenanthrene and metabolites in bile and behavioral alterations in the tropical estuarine guppy *Poecilia vivipara*. *Chemosphere* 132, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.079>
- Tsurita, I., Hori, J., Kunieda, T., Hori, M., Makino, M., 2018. Marine protected areas, Satoumi, and territorial use rights for fisheries: A case study from hinase, Japan. *Mar. Policy* 91, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2018.02.001>
- Tunnell, J.W., Chapman, B.R., 2000. Seabirds of the Campeche Bank Islands, Southeastern Gulf of Mexico. *Atoll Res. Bull.* 482, 1–50. <https://doi.org/10.5479/si.00775630.482.1>
- Tupper, M., Asif, F., Garces, L.R., Pido, M.D., 2015a. Evaluating the management effectiveness of marine protected areas at seven selected sites in the Philippines. *Mar. Policy* 56, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2015.02.008>
- Tupper, M., Asif, F., Garces, L.R., Pido, M.D., 2015b. Evaluating the management effectiveness of marine protected areas at seven selected sites in the Philippines. *Mar. Policy* 56, 33–42. <https://doi.org/10.1016/j.marpol.2015.02.008>
- Turner, N.R., Renegar, D.A., 2017. Petroleum hydrocarbon toxicity to corals: A review. *Mar. Pollut. Bull.* 119, 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.04.050>
- UNEP - WCMC, IUCN - WCPA, 2018. Marine Protected Areas - Protected Planet. URL <https://www.protectedplanet.net/marine> (accessed 5.17.18).
- UNEP-WCMC, 2019. Protected Area Profile for Mexico from the World Database of Protected Areas, June 2019. [WWW Document]. Prot. Planet. URL www.protectedplanet.net (accessed 6.27.19).
- UNEP-WCMC, IUCN, 2016. Update on global statistics - December 2016, CBD COP13 from Protected Planet Report [WWW Document]. Glob. Update. URL <https://www.protectedplanet.net/c/protected-planet-report-2016/december-2016--global-update>
- UNEP-WCMC, IUCN, NGS, 2018. Protected Planet Report 2018: Tracking progress towards global targets for protected areas.
- UNESCO, 2019. Patagonia Azul Biosphere Reserve, Argentina [WWW Document]. URL <https://en.unesco.org/biosphere/lac/patagonia-azul>
- UNESCO, 2018. Valdes Biosphere Reserve, Argentina [WWW Document]. URL <https://en.unesco.org/biosphere/lac/valdes> (accessed 11.7.19).

- USEPA, 2015. Regional Screening Levels for Chemical Contaminants at Superfund Sites. Users Guide 176.
- USEPA, 2000. Guidance for Assessing Chemical Contaminant Data for Use in Fish Advisories: Volume 1 485.
- USEPA, 1991. Evaluation of Dredged Material Proposed for Ocean Disposal (Testing Manual No. TABLE OF CONTENTS), 503/8-91/001. Office of Water.
- Vallarino, A., Rendon von Osten, J., 2017. Comparison of organochlorine and PAHs residues in terns eggs from two natural protected areas in the Gulf of Mexico. *Mar. Pollut. Bull.* 116, 48–55. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.12.044>
- Ventura, F., Matthiopoulos, J., Jeglinski, J.W., 2019. Minimal overlap between areas of high conservation priority for endangered Galapagos pinnipeds and the conservation zone of the Galapagos Marine Reserve. *Aquat. Conserv. Mar. Freshw. Ecosyst.* 29, 115–126.
- Venturini, N., Bicego, M.C., Taniguchi, S., Sasaki, S.T., García-Rodríguez, F., Brugnoli, E., Muniz, P., 2015. A multi-molecular marker assessment of organic pollution in shore sediments from the Río de la Plata Estuary, SW Atlantic. *Mar. Pollut. Bull.* 91, 461–475. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.056>
- Vethaak, A.D., Davies, I.M., Thain, J.E., Gubbins, M.J., Martínez-Gómez, C., Robinson, C.D., Moffat, C.F., Burgeot, T., Maes, T., Wosniok, W., Giltrap, M., Lang, T., Hylland, K., 2017. Integrated indicator framework and methodology for monitoring and assessment of hazardous substances and their effects in the marine environment. *Mar. Environ. Res.* 124, 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2015.09.010>
- Wagener, A. de L.R., Meniconi, M. de F.G., Hamacher, C., Farias, C.O., da Silva, G.C., Gabardo, I.T., Scofield, A. de L., 2012. Hydrocarbons in sediments of a chronically contaminated bay: The challenge of source assignment. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 284–294. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.11.018>
- Wangensteen, O.S., Cebrian, E., Palacín, C., Turon, X., 2018. Under the canopy: Community-wide effects of invasive algae in Marine Protected Areas revealed by metabarcoding. *Mar. Pollut. Bull.* 127, 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.11.033>
- Watson, J.E.M., Dudley, N., Segan, D.B., Hockings, M., 2014. The performance and potential of protected areas. *Nature* 515, 67–73. <https://doi.org/10.1038/nature13947>
- Webster, L., Russell, M., Shepherd, N., Packer, G., Dalgarno, E.J., Neat, F., 2018. Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Scottish Deepwater environments. *Mar. Pollut. Bull.* 128, 456–459. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.049>
- Weigand, R., Silva, D.C. da, Silva, D. de O., 2011. Metas de Aichi: Situação atual no Brasil.
- Welch, H., Pressey, R.L., Reside, A.E., 2018. Using temporally explicit habitat suitability models to assess threats to mobile species and evaluate the effectiveness of marine protected areas. *J. Nat. Conserv.* 41, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.jnc.2017.12.003>
- White, T.D., Carlisle, A.B., Kroodsmas, D.A., Block, B.A., Casagrandi, R., De Leo, G.A., Gatto, M., Micheli, F., McCauley, D.J., 2017. Assessing the effectiveness of a large marine protected area for reef shark conservation. *Biol. Conserv.* 207, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.biocon.2017.01.009>

- Wilcke, W., 2000. SYNOPSIS Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 229–248. [https://doi.org/10.1002/1522-2624\(200006\)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1522-2624(200006)163:3<229::AID-JPLN229>3.0.CO;2-6)
- Wilcke, W., Bandowe, B.A.M., Lueso, M.G., Ruppenthal, M., del Valle, H., Oelmann, Y., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their polar derivatives (oxygenated PAHs, azaarenes) in soils along a climosequence in Argentina. *Sci. Total Environ.* 473–474, 317–325. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.037>
- World Commission on Protected Areas, I., 2019. Protected Area Categories [WWW Document]. *Prot. Area Categ.* URL <https://www.iucn.org/theme/protected-areas/about/protected-area-categories> (accessed 6.8.19).
- Wu, Y.-L., Wang, X.-H., Li, Y.-Y., Hong, H.-S., 2011. Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in seawater from the Western Taiwan Strait, China. *Mar. Pollut. Bull.* 63, 459–463. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.03.008>
- Yancheshmeh, R.A., Bakhtiari, A.R., Mortazavi, S., Savabieasfahani, M., 2014. Sediment PAH: Contrasting levels in the Caspian Sea and Anzali Wetland. *Mar. Pollut. Bull.* 84, 391–400. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.05.001>
- Yang, D., Qi, S., Li, F., Zhang, Y., Xing, X., Liu, H., Qu, C., Liu, J., 2013. Levels, sources and potential risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in multimedia environment along the Jinjiang River mainstream to Quanzhou Bay, China. *Levels Sources Potential Risks Polycycl. Aromat. Hydrocarb. PAHs Multimed. Environ. Jinjiang River Mainstream Quanzhou Bay China* 76, 298–306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.08.016>
- Yang, G.-P., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the sediments of the South China Sea. *Environ. Pollut.* 108, 163–171. [https://doi.org/10.1016/S0269-7491\(99\)00245-6](https://doi.org/10.1016/S0269-7491(99)00245-6)
- Young, H.S., McCauley, D.J., Galetti, M., Dirzo, R., 2016. Patterns, Causes, and Consequences of Anthropocene Defaunation. *Annu. Rev. Ecol. Evol. Syst.* 47, 333–358. <https://doi.org/10.1146/annurev-ecolsys-112414-054142>
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5)
- Zhao, Z., Zhang, L., Cai, Y., Chen, Y., 2014. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) residues in several tissues of edible fishes from the largest freshwater lake in China, Poyang Lake, and associated human health risk assessment. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 104, 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.01.037>